

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

Departamento de Ciências Atmosféricas

RAFAELA SQUIZZATO

Concentrações atmosféricas de gases e partículas: identificação de fontes locais e de transporte de longa distância nas cidades de médio porte de Botucatu (SP) e Londrina (PR)

São Paulo

2022

Rafaela Squizzato

Concentrações atmosféricas de gases e partículas: identificação de fontes locais e de transporte de longa distância nas cidades de médio porte de Botucatu (SP) e Londrina (PR)

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

Tese apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Meteorologia

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade

São Paulo

2022

Squizzato, R. **Concentrações atmosféricas de gases e partículas: identificação de fontes locais e de transporte de longa distância nas cidades de médio porte de**

Botucatu (SP) e Londrina (PR). 2022. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

Aprovado em: 23/09/2022

Banca Examinadora

Profa. Dra.: Maria de Fátima Andrade

Instituição: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra.: Jane Meri Santos

Instituição: Departamento de Engenharia Ambiental - UFES

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra.: Regina Miranda

Instituição: Escola de Artes, Ciências e Humanidades - USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Thiago Nogueira

Instituição: Faculdade de Saúde Pública - USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Guilherme Martins Pereira

Instituição: Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas - USP

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Maria de Fátima Andrade, e aos professores Thiago Nogueira e Edmilson Dias de Freitas pela orientação, auxílio nas atividades de campo e apoio ao longo do doutorado.

À minha família pelo apoio e incentivo na realização do doutorado. E as amizades compartilhadas nesse período.

Ao Master e ao grupo de pesquisa do LAPAT pela parceria ao longo dos anos e a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial à Rosana Astolfo.

Ao Instituto de Física da USP, onde foram realizadas as análises químicas. E aos técnicos que auxiliaram na manutenção dos equipamentos.

À UNESP Lageado e a EMBRAPA Soja pelo espaço cedido para a estação de qualidade do ar, além de todo o suporte oferecido durante o período de instalação. E a professora Leila D. Martins pelo suporte durante o período em que a estação permaneceu em Londrina.

À empresa AIRES pelos ensinamentos, acompanhamento e suporte técnico durante as amostragens. E ao IAG e seus funcionários sempre atenciosos.

E à Petrobras, FUSP e CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Squizzato, R. **Concentrações atmosféricas de gases e partículas: identificação de fontes locais e de transporte de longa distância nas cidades de médio porte de Botucatu (SP) e Londrina (PR)**. 2022. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

No Brasil, 22% da população brasileira vive em municípios com mais de 1 milhão de habitantes, e esse percentual sobe para 57% quando consideramos cidades de médio porte com população acima de 100.000 habitantes. Essas cidades podem ter sua qualidade do ar impactada pela poluição emitida por fontes locais e distantes, e a ausência de estudos nessas regiões limita possíveis ações que visem melhorar o controle das emissões atmosféricas. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo analisar a qualidade do ar e avaliar o impacto das fontes locais e de transporte das plumas de poluentes em duas cidades brasileiras de médio porte. As amostragens ocorreram no ano de 2019 nas cidades de Botucatu/SP (junho a agosto) e Londrina/PR (setembro a dezembro). Concentrações horárias (O_3 , NO_x , SO_2 , CO , CO_2 , $MP_{2,5}$, $MP_{2,5-10}$, MP_{10}) e diárias ($MP_{2,5}$, OC , BC) dos poluentes atmosféricos foram consideradas nas análises junto com as variáveis meteorológicas (direção e velocidade do vento, temperatura, radiação, precipitação). O O_3 (média móvel de 8 h) e o material particulado foram os únicos poluentes que ultrapassaram os limites recomendados pela norma nacional de qualidade do ar (CONAMA Nº 491/2018) e pela Organização Mundial de Saúde (OMS). O O_3 apresentou concentrações médias de 37 ppb para ambas as cidades, e o material particulado apresentou concentrações de $7,8 \pm 2,9 \mu g m^{-3}$ ($MP_{2,5}$), $13,4 \pm 6,8 \mu g m^{-3}$ ($MP_{2,5-10}$) e $20,5 \pm 9,2 \mu g m^{-3}$ (MP_{10}) para Botucatu e de $8,4 \pm 9,8 \mu g m^{-3}$ ($MP_{2,5}$), $12,4 \pm 13,6 \mu g m^{-3}$ ($MP_{2,5-10}$) e $21,6 \pm 19,6 \mu g m^{-3}$ (MP_{10}) para Londrina. O transporte regional contribuiu com 57,1 % do total de O_3 durante eventos de poluição na cidade de Botucatu. Em Londrina essa contribuição foi superior a observada em Botucatu, pois a contribuição local foi menor. A fração secundária do $MP_{2,5}$ também foi estimada utilizando o CO como traçador de aerossol primário e o O_3 como índice de atividade fotoquímica, e os valores obtidos foram de 39 % (Botucatu) e 56 % (Londrina). Para a identificação de perfis e contribuições de fontes aplicou-se o modelo de Fatoração de Matriz Positiva (PMF), onde as principais fontes encontradas foram ressuspensão de solo/queima de biomassa (24 %), abrasão de freios/pneus (15 %), transporte de longa distância/ aerossol secundário (19 %), exaustão (15 %) e óleo combustível/ lubrificante/ aerossol secundário (27 %) para Botucatu. Para Londrina foram identificadas as fontes de queima de biomassa/veicular (26 %), óleo combustível/lubrificante (49 %), abrasão de pneus/freios (7 %), ressuspensão de solo/queima de biomassa (16 %) e industrial (2 %). A pesquisa mostrou que apesar das baixas concentrações de determinados poluentes, as contribuições regionais nas cidades analisadas foram significativas, ou seja, melhorar a qualidade do ar de grandes centros urbanos e reduzir a queima de biomassa impactariam diretamente na qualidade do ar dessas cidades de médio porte. Além disso, no período estudado as fontes veiculares explicaram mais de 50 % da massa do $MP_{2,5}$ nas duas cidades, indicando a importância dessa fonte (local e de transporte) na região.

Palavras-chave: composição química, espécies carbonáceas, transporte regional, PMF

ABSTRACT

Squizzato, R. **Atmospheric concentrations of gases and particles: identification of local sources and long-range transport in the medium-sized cities of Botucatu (SP) and Londrina (PR)**. 2022. Tese (Doutorado em Meteorologia) – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

In Brazil, 22% of the Brazilian population lives in municipalities with more than 1 million inhabitants. This percentage rises to 57% when considering medium-sized cities with over 100,000 inhabitants. These cities may have air quality impacted by pollution emitted by local and distant sources. The absence of studies in these regions limits possible actions that aim to improve the control of atmospheric emissions. In this way, the present work aims to evaluate the impact of local sources and transport of pollutant plumes in two medium-sized Brazilian cities and their main sources. Sampling occurred in 2019 at Botucatu/SP (June to August) and Londrina/PR (September to December) cities. Hourly (O_3 , NO_x , SO_2 , CO , CO_2 , $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$, PM_{10}) and daily ($PM_{2.5}$, OC , BC) concentrations of atmospheric pollutants were considered in the analyzes along with the meteorological variables (direction and wind speed, temperature, radiation, precipitation). O_3 (8 h moving average) and particulate matter were the only pollutants that exceeded the limits recommended by the national air quality standard (CONAMA No. 491/2018) and by the World Health Organization (WHO). O_3 showed mean concentrations of 37 ppb for both cities, and particulate matter showed concentrations of $7.8 \pm 2.9 \mu g m^{-3}$ ($PM_{2.5}$), $13.4 \pm 6.8 \mu g m^{-3}$ ($PM_{2.5-10}$), and $20.5 \pm 9.2 \mu g m^{-3}$ (PM_{10}) for Botucatu and $8.4 \pm 9.8 \mu g m^{-3}$ ($PM_{2.5}$), $12.4 \pm 13.6 \mu g m^{-3}$ ($PM_{2.5-10}$) and $21.6 \pm 19.6 \mu g m^{-3}$ (PM_{10}) for Londrina. Regional transport contributed 57.1% of the total O_3 during pollution events in Botucatu. In Londrina, this contribution was higher than that observed in Botucatu, as the local contribution was smaller. The secondary fraction of $PM_{2.5}$ was also estimated using CO as the primary aerosol tracer and O_3 as an index of photochemical activity, and the values obtained were 39 % (Botucatu) and 56 % (Londrina). The Positive Matrix Factorization (PMF) model was applied to identify profiles and sources contributions. The main sources found were soil resuspension/ biomass burning (24 %), brake/ tire abrasion (15 %), long-range transport/ secondary aerosol (19 %), exhaustion (15 %), and fuel oil/ lubricat/ secondary aerosol (27 %) in Botucatu. For Londrina, the sources of biomass burning/ vehicular (26 %), fuel oil/ lubricant (49 %), tire abrasion/ brakes (7 %), soil resuspension/ biomass burning (16 %), and industrial (2 %). The research showed that despite the low concentrations of certain pollutants, the regional contributions in the cities analyzed were significant. That is, improving the air quality of large urban centers and reducing the burning of biomass would directly impact the air quality of these medium-sized cities. In addition, in the period studied, vehicular sources explained more than 50 % of the mass of $PM_{2.5}$ in the two cities, indicating the importance of this source (local and transport) in these regions.

Keywords: chemical composition, carbonaceous species, regional transport, PMF

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissões por tipo de fonte na RMSP para poluentes gasosos.....	23
Figura 2 - Esquema simplificado das reações de COVs e NO _x na atmosfera.	24
Figura 3 - Emissões por tipo de fonte na RMSP para o material particulado.	28
Figura 4 - Localização do laboratório móvel na cidade de Botucatu.	32
Figura 5 - Localização do laboratório móvel na cidade de Londrina.....	33
Figura 6 - LuMIAR em funcionamento na cidade de Botucatu.	34
Figura 7 - Série temporal dos parâmetros meteorológicos para a cidade de Botucatu...	48
Figura 8 - Padrões de velocidade e direção do vento durante o período de amostragem na cidade de Botucatu.....	49
Figura 9 - Séries temporais dos poluentes gasosos amostrados na cidade de Botucatu.	50
Figura 10 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Botucatu.	52
Figura 11 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Botucatu, considerando uma base de dados com representatividade de 75 % dos dados.....	52
Figura 12 - Série temporal para as frações de material particulado (MP _{2,5} , MP _{2,5-10} , MP ₁₀) durante a amostragem na cidade de Botucatu.....	54
Figura 13 - Variação nas concentrações horárias da cidade de Botucatu para: a) O ₃ ; b) CO; c) CO ₂ ; d) NO _x (NO ₂ + NO); e) SO ₂ e f) MP (MP _{2,5} , MP _{2,5-10} e MP ₁₀).....	55
Figura 14 - Variação nas concentrações médias horárias em dias da semana e finais de semana na cidade de Botucatu para: a) O ₃ ; b) CO; c) CO ₂ ; d) NO; e) NO ₂ ; f) NO _x ; g) MP _{2,5} ; h) MP _{2,5-10} ; i) MP ₁₀ e j) SO ₂	56
Figura 15 - Comparação do perfil do ciclo diurno entre as estações monitoradas pela CETESB e a estação de Botucatu para: a) interior do Estado de São Paulo; b) RMSP.	58
Figura 16 - Frequência de retro-trajetórias que chegaram à cidade de Botucatu (esquerda), e a probabilidade para altas concentrações (acima do percentil 90) de O ₃ (direita), para todo o período amostrado.....	59
Figura 17 - Retro-trajetórias para as concentrações médias de O ₃ durante os dias 09/07 a 14/07 de 2019 na estação de Botucatu.....	59
Figura 18 - Probabilidade para concentrações acima de percentil 75 de MP _{2,5} (9,3 µg m ⁻³), para todo o período amostrado na cidade de Botucatu.	60
Figura 19 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de O ₃ na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias	

de O ₃ . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de O ₃ acima de 75 percentil (45,2 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de O ₃	61
Figura 20 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de CO na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de CO. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO acima de 75 percentil (0,7 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO.	62
Figura 21 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de CO ₂ na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de CO ₂ . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO ₂ acima de 75 percentil (452,7 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO ₂	63
Figura 22 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de NO na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de NO. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO acima de 75 percentil (0,7 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO.....	64
Figura 23 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de NO ₂ na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de NO ₂ . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO ₂ acima de 75 percentil (4,3 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO ₂	65
Figura 24 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de SO ₂ na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de SO ₂ . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de SO ₂ acima de 75 percentil (1,7 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de SO ₂	66
Figura 25 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de MP _{2,5} na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de MP _{2,5} . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de MP _{2,5} acima de 75 percentil (9,3 µg m ⁻³). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de MP _{2,5}	67

Figura 26 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de MP ₁₀ na cidade de Botucatu. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de MP ₁₀ . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de MP ₁₀ acima de 75 percentil (26,4 µg m ⁻³). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de MP ₁₀	68
Figura 27 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO _x , SO ₂ , CO, MP _{2,5} , O ₃ e CO ₂ para intervalos percentis mais baixos (0-50) em Botucatu.	69
Figura 28 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO _x , SO ₂ , CO, MP _{2,5} , O ₃ e CO ₂ para intervalos percentis mais altos (75-100) em Botucatu.	69
Figura 29 - Variação da média diária diurna (entre 8 h e 18 h) para as razões de mistura de O _x (O ₃ + NO ₂) e NO _x (NO + NO ₂) durante todo o período amostrado para a cidade de Botucatu.	71
Figura 30 - Percentual do aerossol secundário para a cidade de Botucatu, considerando todo o período amostrado, para concentrações de O ₃ acima 32 ppb.	72
Figura 31 - Percentual mensal do aerossol secundário para a cidade de Botucatu, calculado considerando períodos com concentrações de O ₃ acima 32 ppb.....	73
Figura 32 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Botucatu.	77
Figura 33 - Percentual de contribuição dos cinco fatores obtidos na análise do PMF para a cidade de Botucatu. As contribuições para cada fator são: fator 1 de 2,01 µg m ⁻³ (24,0 %); fator 2 de 1,26 µg m ⁻³ (15,1 %); fator 3 de 1,62 µg m ⁻³ (19,4 %); fator 4 de 1,21 µg m ⁻³ (14,5 %); e fator 5 de 2,52 µg m ⁻³ (26,9 %).	78
Figura 34 - Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) referente ao: a) fator 1, b) fator 2, c) fator 3, d) fator 4 e, e) fator 5, identificados na análise PMF.....	80
Figura 35 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Botucatu. Para esta rodada foram selecionadas as espécies carbonáceas e alguns elementos traços (P, Cu, K e Pb).	82
Figura 36 - Correlação entre os dados de saída da rodada de PMF para os elementos (F _{x_e}) e para os compostos orgânicos com os metais (F _{x_o}) junto com os gases CO e NO _x	84
Figura 37 - Série temporal dos parâmetros meteorológicos para a cidade de Londrina. As variáveis de temperatura (°C), radiação solar (W m ⁻²), precipitação (mm),	

velocidade do vento (m s^{-1}) e direção do vento ($^{\circ}$) foram amostradas entre 31/08/2019 e 18/12/2019.....	85
Figura 38 - Padrões de velocidade e direção do vento durante o período de amostragem na cidade de Londrina.....	86
Figura 39 - Séries temporais dos poluentes gasosos amostrados na cidade de Londrina.	87
Figura 40 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Londrina.	89
Figura 41 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Londrina, considerando uma base de dados com representatividade de 75 % dos dados.....	90
Figura 42 - Focos de queimadas para os estados do Paraná (PR) e São Paulo (SP) para o ano de 2019 e a média do período 1998-2018.....	91
Figura 43 - Série temporal para as frações de material particulado ($\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{2,5-10}$, MP_{10}) durante a amostragem na cidade de Londrina.	92
Figura 44 - Variações nas concentrações horárias da cidade de Londrina para: a) O_3 ; b) CO ; c) CO_2 ; d) NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$); e) SO_2 e f) MP ($\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{2,5-10}$ e MP_{10}).....	93
Figura 45 - Variação nas concentrações horárias em dias da semana e finais de semana na cidade de Londrina para: a) O_3 ; b) CO ; c) CO_2 ; d) NO ; e) NO_2 ; f) NO_x ; g) $\text{MP}_{2,5}$; h) $\text{MP}_{2,5-10}$; i) MP_{10} e j) SO_2	95
Figura 46 - Frequência de retro-trajetórias que chegaram à cidade de Londrina (esquerda), e a probabilidade para altas concentrações (acima de 90 percentil) de O_3 (direita), para todo o período amostrado.....	96
Figura 47 - Probabilidade para concentrações acima de 75 percentil de $\text{MP}_{2,5}$ ($10,2 \mu\text{g m}^{-3}$), para todo o período amostrado na cidade de Londrina.	97
Figura 48 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de O_3 na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de O_3 para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de O_3 acima do 75º percentil (45,8 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de O_3	98
Figura 49 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de CO na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de CO para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de	

probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO acima do 75° percentil (1 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO.	99
Figura 50 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de CO ₂ na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de CO ₂ para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO ₂ acima do 75° percentil (472,7 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO ₂	99
Figura 51 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de NO na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de NO para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO acima do 75° percentil (0,9 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO.	100
Figura 52 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de NO ₂ na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de NO ₂ para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO ₂ acima do 75° percentil (2,8 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO ₂	101
Figura 53 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de SO ₂ na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de SO ₂ para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de SO ₂ acima do 75° percentil (1,7 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de SO ₂	102
Figura 54 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de MP _{2,5} na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de MP _{2,5} para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de MP _{2,5} acima do 75° percentil (10,2 µg m ⁻³). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de MP _{2,5}	103
Figura 55 - Retro-trajetórias observadas em dois dias onde ocorreram picos de concentração no material particulado (MP _{2,5} e MP ₁₀) devido ao transporte de longa distância na cidade de Londrina.	104
Figura 56 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de MP ₁₀ na cidade de Londrina. a) Gráfico do polar annulus representando as concentrações médias horárias de MP ₁₀ para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de	

probabilidade condicional (CPF) das concentrações de MP_{10} acima do 75º percentil ($27,9 \mu\text{g m}^{-3}$). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de MP_{10}	105
Figura 57 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x , SO_2 , CO , $PM_{2,5}$, O_3 e CO_2 para intervalos percentis mais baixos (0-50) em Londrina.	106
Figura 58 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x , SO_2 , CO , $PM_{2,5}$, O_3 e CO_2 para intervalos percentis mais altos (75-100) em Londrina.	107
Figura 59 - Variação da média diária diurna (entre 8 h e 18 h) para as razões de mistura de O_x ($O_3 + NO_2$) e NO_x ($NO + NO_2$) durante todo o período amostrado para a cidade de Londrina.	108
Figura 60 - Percentual do aerossol secundário para a cidade de Londrina, considerando todo o período amostrado, para concentrações de O_3 acima de 42 ppb.	109
Figura 61 - Percentual mensal do aerossol secundário para a cidade de Londrina, calculado considerando períodos com concentrações de O_3 acima 42 ppb.....	110
Figura 62 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Londrina.....	114
Figura 63 - Percentual de contribuição dos cinco fatores obtidos na análise do PMF para a cidade de Londrina.....	115
Figura 64 - Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) referente ao: a) fator 1, b) fator 2, c) fator 3, d) fator 4 e, e) fator 5.	117
Figura 65 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Londrina.....	118
Figura 66 - Correlação entre os dados de saída da rodada de PMF para os elementos (Fx_e) e para os compostos orgânicos com os metais (Fx_o) junto com os gases CO e NO_x	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar com base na Resolução N° 491/2018 do CONAMA. Na última coluna estão os novos valores guias disponibilizados pela OMS em 2021.....	29
Tabela 2 - Equipamentos da estação de monitoramento da qualidade do ar.....	35
Tabela 3: Limite de detecção para o instrumento EDXRF calculado a partir da equação 5.....	40
Tabela 4 - Reconstrução da massa para as espécies consideradas.	41
Tabela 5: Estatística descritiva dos dados horários para os parâmetros meteorológicos durante o período de estudo em Botucatu.	47
Tabela 6 - Estatística descritiva dos parâmetros ambientais gasosos durante o período de estudo na cidade de Botucatu.	49
Tabela 7 - Estatística descritiva dos dados horários de material particulado obtidos pelo TEOM durante o período de estudo na cidade de Botucatu.....	52
Tabela 8 - Percentual de dados válidos e estatística descritiva das concentrações diárias de material particulado obtidas pelos filtros durante o período de estudo na cidade de Botucatu.....	53
Tabela 9 - Análise descritiva das concentrações de BC, OC e suas frações (OC ₁ , OC ₂ , OC ₃ , OC ₄ e PC) para a cidade de Botucatu.	74
Tabela 10 - Estatística descritiva para os elementos obtidos no EDX e Sunset durante a amostragem em Botucatu.	75
Tabela 11 - Valores médios obtidos a partir da reconstrução da massa para as espécies consideradas na cidade de Botucatu.	76
Tabela 12 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para a cidade de Botucatu. ...	77
Tabela 13 - Estatística descritiva dos dados horários para os parâmetros meteorológicos durante o período de estudo em Londrina.	84
Tabela 14 - Estatística descritiva dos parâmetros ambientais gasosos durante o período de estudo na cidade de Londrina.	87
Tabela 15 - Estatística descritiva dos dados horários de material particulado obtidos pelo TEOM durante o período de estudo na cidade de Londrina.....	89
Tabela 16 - Estatística descritiva dos dados diários de material particulado obtidos das medidas realizadas com os filtros amostrados com o Partisol e Tupiniquim durante o período de estudo em Londrina.	91

Tabela 17 - Análise descritiva das concentrações de BC, OC e suas etapas (OC ₁ , OC ₂ , OC ₃ , OC ₄ e PC) para a cidade de Londrina.	111
Tabela 18 - Estatística descritiva para os elementos obtidos no EDX e sunset durante a amostragem na cidade de Londrina.	112
Tabela 19 - Valores médios obtidos a partir da reconstrução da massa para as espécies consideradas na cidade de Londrina.	113
Tabela 20 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para a cidade de Londrina. .	114

LISTA DE SIGLAS

BC – Black Carbon

BQM – Balanço Químico de Massa

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COVs – Compostos Orgânicos Voláteis

EC – Carbono Elementar

EDXRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

HPAs – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Hysplit – Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory

IDR – Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná

IEMA – Instituto de Meio Ambiente e Recursos Hídricos

LULC – Land Use and Land Cover

LuMIAR – Laboratório Móvel para Pesquisa e Monitoramento da Qualidade do Ar

MP – Material Particulado

NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration

OC – Carbono Orgânico

OM – Material Orgânico

OMS – Organização Mundial de Saúde

PC – Carbono Pirolítico

POC – Carbono Orgânico Primário

PROALCOOL - Programa Nacional de Etanol

PROCONVE - Programa de Controle de Emissões Veiculares

PROMOT - Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

SIA – Aerossol Secundário Inorgânico

SOA – Aerossol Secundário Orgânico

SOC – Carbono Orgânico Secundário

UNESP – Universidade Estadual Paulista

USP – Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

% - percentual

$\mu\text{g m}^{-3}$ - micrograma por metro cúbico

μL - microlitro

μm - micrômetro

Al - alumínio

Al_2O_3 - óxido de alumínio

As - arsênio

Br - bromo

Ca - cálcio

CaO - óxido de cálcio

Cd - cádmio

CH_4 - metano

Cl - cloro

cm^2 - centímetro quadrado

CO - monóxido de carbono

CO_2 - dióxido de carbono

Cr - cromo

Cu - cobre

Fe - ferro

Fe_2O_3 - óxido de ferro (III)

Gg - gigagrama

H - hidrogênio

HC - hidrocarboneto

He - hélio

hPa - hectopascal

K - potássio

km - quilômetro

m s^{-1} - metro por segundo

m^3 - metro cúbico

Mg - magnésio

mm - milímetro

Mn - manganês

MP₁₀ - material particulado inalável
MP_{2,5} - material particulado fino
MP_{2,5-10} - material particulado grosso
N - nitrogênio
Na - sódio
ng – nanograma
ng cm⁻² – nanograma por centímetro quadrado
NH₃ - amônia
NH₄ - amônio
Ni - níquel
nm - nanômetro
NO - monóxido de nitrogênio
NO₂ - dióxido de nitrogênio
NO₃ - nitrato
NO_x - óxidos de nitrogênio
° - grau
O₂ - oxigênio
O₃ - ozônio
°C - grau celsius
OH - hidroxila
P - fósforo
Pb - chumbo
ppb - parte por bilhão
ppm - parte por milhão
PR - Paraná
Rb - rubídio
S - enxofre
s - segundo
Sb - antimônio
Se - selênio
Si - silício
SiO₂ - dióxido de silício
SO₂ - dióxido de enxofre
SO₄ - sulfato

SO_x - óxidos de enxofre

SP - São Paulo

Sr - estrôncio

Tg - teragrama

Ti - titânio

V - vanádio

W m⁻² - watt por metro quadrado

Zn - zinco

SUMÁRIO

RESUMO.....	3
ABSTRACT	4
1 INTRODUÇÃO	21
1.1 GASES.....	23
1.2 MATERIAL PARTICULADO.....	24
1.2.1 Espécies carbonáceas.....	26
1.2.2 Fontes do material particulado	27
1.3 PADRÃO DE QUALIDADE DO AR.....	28
1.4 MOTIVAÇÃO	29
2 OBJETIVOS	30
2.1 OBJETIVO GERAL	30
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
3 METODOLOGIA.....	31
3.1 ÁREA DE ESTUDO	31
3.1.1 Primeira cidade amostrada: Botucatu – SP.....	31
3.1.2 Segunda cidade amostrada: Londrina – PR	32
3.2 PERÍODO DE AMOSTRAGEM.....	34
3.3 PARÂMETROS AMOSTRADOS	34
3.4 ROTINA DOS DADOS	35
3.5 METODOLOGIA ANALÍTICA	36
3.5.1 Análise Gravimétrica.....	36
3.5.2 Análise de Black Carbon por Refletância	37
3.5.3 Análise de Carbono Orgânico e Elementar com SUNSET	38
3.5.4 Análise Elementar por Fluorescência de Raios X.....	39
3.6 DETERMINAÇÃO DE FONTES	40
3.6.1 Método de Reconstrução de Massa (RM)	40
3.6.2 Fatoração de Matriz Positiva (PMF).....	41
3.7 IDENTIFICAÇÃO DE CONTRIBUIÇÕES LOCAIS E REGIONAIS.....	43
3.7.1 Funções do openair	44

3.7.2	<i>Relação entre O_x ($O_3 + NO_2$) e NO_x</i>	45
3.7.3	<i>Modelo de trajetória de massas de ar</i>	45
3.8	ESTIMATIVA DE AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	BOTUCATU.....	47
4.1.1	<i>Parâmetros meteorológicos</i>	47
4.1.2	<i>Parâmetros ambientais</i>	49
4.1.3	<i>Perfil diário dos poluentes amostrados</i>	55
4.1.4	<i>Análises das massas de ar</i>	58
4.1.4.1	<i>Impacto do transporte de longa distância nas concentrações</i>	61
4.1.5	<i>Estimativas de contribuição local e regional a partir da análise de O_x</i>	70
4.1.6	<i>Identificação da fração secundária do aerossol em Botucatu</i>	71
4.1.7	<i>Composição química do $MP_{2,5}$ para a cidade de Botucatu</i>	73
4.1.7.1	<i>Espécies carbonáceas</i>	73
4.1.7.2	<i>Reconstrução da massa</i>	74
4.1.7.3	<i>Identificação de fontes com a Fatoração de Matriz Positiva (PMF)</i>	76
4.2	LONDRINA	84
4.2.1	<i>Parâmetros meteorológicos</i>	84
4.2.2	<i>Parâmetros ambientais</i>	86
4.2.3	<i>Perfil diário dos poluentes amostrados</i>	92
4.2.4	<i>Análises das massas de ar</i>	96
4.2.4.1	<i>Impacto do transporte de longa distância nas concentrações</i>	97
4.2.5	<i>Estimativas de contribuição local e de longo alcance a partir da análise de O_x</i>	107
4.2.6	<i>Identificação da fração secundária do aerossol em Londrina</i>	108
4.2.7	<i>Composição química do $MP_{2,5}$ para a cidade de Londrina</i>	110
4.2.7.1	<i>Espécies carbonáceas</i>	110
4.2.7.2	<i>Reconstrução da massa</i>	111
4.2.7.3	<i>Identificação de fontes com a Fatoração de Matriz Positiva (PMF)</i>	113
5	CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS	120
6	TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	123

APÊNDICE	132
APÊNDICE 1 – RESULTADOS REFERENTES A CIDADE DE BOTUCATU	132
APÊNDICE 2 – RESULTADOS REFERENTES A CIDADE DE LONDRINA	140
APÊNDICE 3 – ARTIGO PUBLICADO	149

1 INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS) a poluição do ar é considerada uma das principais ameaças ambientais à saúde humana, juntamente com as mudanças climáticas. Estima-se que cerca de sete milhões de pessoas morram todos os anos devido à poluição atmosférica, sendo que as populações de países de baixa e média renda são as mais afetadas (WHO, 2018, 2021).

Entre os principais poluentes atmosféricos estão o monóxido de carbono (CO), o dióxido de enxofre (SO₂), o dióxido de nitrogênio (NO₂), o ozônio (O₃) e o material particulado (MP). Esses poluentes podem ter origem natural (vulcões, poeira do solo, incêndios florestais, etc) ou antrópica (atividade humana), sendo que as fontes antrópicas podem ainda ser divididas em estacionárias (chaminés, instalações industriais e fábricas, etc) ou móveis (carros, aviões, caminhões, navios, etc).

Com relação às fontes estacionárias, estas já foram uma categoria das principais fontes de emissão, no entanto, sua contribuição vem diminuindo ao longo dos anos com a implementação de políticas públicas de controle de emissões (ANDRADE *et al.*, 2017). Enquanto isso, o setor de transporte (fontes móveis) se mantém em destaque principalmente nos grandes centros urbanos, apesar das regulamentações para redução de emissão através da implementação de sistemas de controle como catalizadores e melhoria do combustível e da engenharia dos veículos. No Brasil, alguns programas nacionais foram implementados no intuito de reduzir essas emissões veiculares. O Programa de Controle de Emissões Veiculares (PROCONVE) e o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT) implementados em 1986 e 2003, respectivamente, tem gerado uma melhoria nas emissões de CO, NO_x, HC e SO₂ mesmo com o aumento da frota veicular. Além disso a troca da gasolina pelo etanol, a partir do Programa Nacional de Etanol (Proálcool) também foi importante para a redução das emissões de CO (ANDRADE *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2015).

Apesar do impacto positivo gerado na qualidade do ar a partir da redução das emissões veiculares, outros fatores devem ser levados em consideração. O aumento do uso de biocombustíveis a partir da cana-de-açúcar, para a redução do CO nos grandes centros urbanos, pode acarretar em uma piora na qualidade do ar em áreas rurais e cidades próximas a essas culturas, já que o aumento da área plantada é inevitável e sua queima apesar de proibida ainda ocorre durante o período de colheita (ARBEX *et al.*, 2014).

Os estudos estão concentrados principalmente nas cidades de Piracicaba e Araraquara (ARBEX *et al.*, 2004), e estão relacionados, em sua maioria, aos impactos na saúde da população (ARBEX *et al.*, 2007, 2014; CANÇADO *et al.*, 2006; PESTANA *et al.*, 2017). No entanto, estudos que abordam a composição química do aerossol ainda são pouco explorados, abrangendo uma pequena área (ALLEN; CARDOSO; ROCHA, 2004; LARA *et al.*, 2005; URBAN *et al.*, 2016).

Em Piracicaba, durante a estação seca, as concentrações de MP_{2,5}, MP₁₀ e BC aumentaram em 2, 2,7 e 13,4 vezes, respectivamente. E a contribuição das queimadas de cana-de-açúcar na massa do particulado fino chegou em 60 % (LARA *et al.*, 2005). Além disso, durante o período de queima, há um aumento na concentração da maioria das espécies medidas (ALLEN; CARDOSO; ROCHA, 2004; LARA *et al.*, 2005).

As termelétricas a bagaço de cana também podem ser uma importante fonte de poluição nessa região, pois chegam a emitir até 267 Gg de MP, 21 Gg de NO_x e 27 Tg de CO₂ anualmente, sendo que as emissões de MP superam o valor estimado por combustíveis fósseis (KAWASHIMA, 2015). Em 2020, 361 usinas encontravam-se em operação, sendo que parte delas estão localizadas no estado de São Paulo e norte do estado do Paraná (EPE, 2021). Outra fonte importante de poluição são os grandes centros urbanos, que como já observado em estudos anteriores transportam os poluentes para outras regiões (BOIAN; ANDRADE, 2012; GAVIDIA-CALDERÓN *et al.*, 2018).

O impacto que a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a queima da cana-de-açúcar e a queima do bagaço para geração de energia causam na qualidade do ar de cidades de pequeno e médio porte nas regiões sul e sudeste do Brasil ainda são pouco explorados (MARTINS *et al.*, 2018; TARGINO *et al.*, 2019; TARGINO; KRECL, 2016). Além disso, nos últimos anos houve um aumento no número de focos de queimadas na região centro-oeste e norte do Brasil, o que também contribui na deterioração do ar dessas regiões (INPE, 2022). Neste contexto, as cidades de Botucatu e Londrina foram selecionadas para este estudo por serem cidades que apresentam uma posição estratégica favorável para o rastreamento dessas plumas.

Apesar da cidade de Londrina apresentar estudos sobre ilha de calor urbano (ANJOS *et al.*, 2020; GAMARRA; CORRÊA; TARGINO, 2014; TARGINO; CORAIOLA; KRECL, 2019; TARGINO; KRECL; CORAIOLA, 2014), exposição pessoal/ocupacional (ALMEIDA *et al.*, 2018; CARVALHO; KRECL; TARGINO, 2018; MOREIRA *et al.*, 2018; PATTINSON *et al.*, 2018; TARGINO *et al.*, 2016) e inventários (KRECL *et al.*, 2018), poucos são os estudos

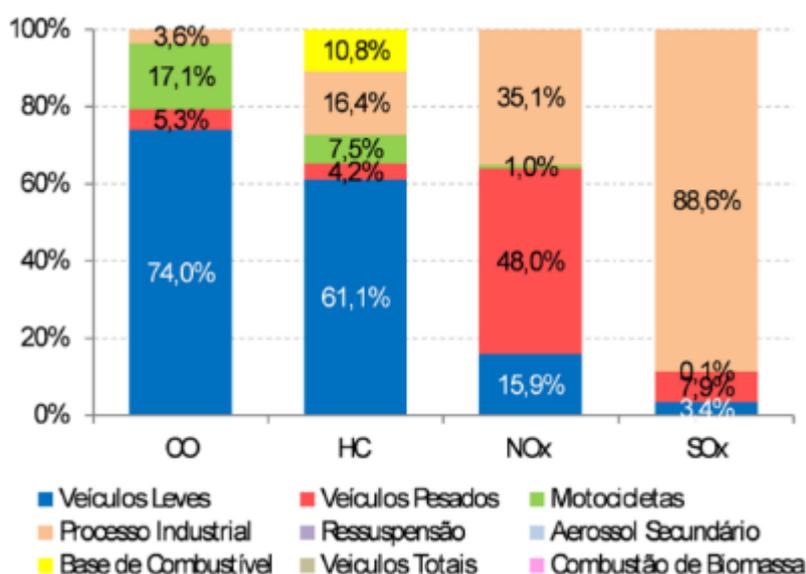
que abordam a composição química do material particulado (BEAL *et al.*, 2017; FREITAS; MARTINS; SOLCI, 2012; MARTINS *et al.*, 2012).

Identificar e compreender a contribuição de cada fonte na poluição local, auxilia na elaboração de estratégias de controle da poluição do ar para a região em foco. Essa análise é necessária tanto para cidades de pequeno/médio porte como megacidades, seja com a finalidade de dar suporte à elaboração de políticas para impedir que o ar se torne poluído ou que visem melhorar a qualidade do ar, daquelas que já se encontram em estado de alerta.

1.1 GASES

Um estudo na RMSP, principal megacidade da América do Sul com 22 milhões de habitantes, mostrou que em 2019 (Figura 1) os veículos foram responsáveis por 96 % das emissões de CO, 65 % das emissões de NO_x, 73 % das emissões de HC e apenas 11,4 % para SO_x. A contribuição do setor industrial ainda é maior para as emissões de SO_x com quase 89 % (CETESB, 2021).

Figura 1 - Emissões por tipo de fonte na RMSP para poluentes gasosos.



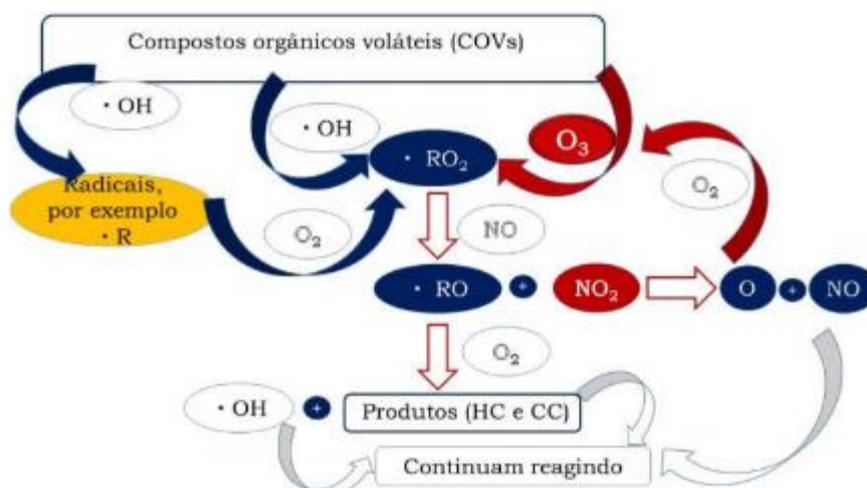
Fonte: Adaptado de Cetesb (2021).

O SO₂ é formado a partir da queima de um material contendo enxofre (óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina). Esse gás pode estar associado a fontes industriais ou veiculares. Já o CO é formado a partir da queima incompleta de combustíveis a base de carbono (diesel, gasolina, madeira, carvão etc), sendo a sua principal fonte os veículos leves. Enquanto

o NO_x é emitido principalmente na forma de NO , sendo posteriormente oxidado a NO_2 por reações fotoquímicas, e tendo como principal fonte os veículos pesados (CETESB, 2022; WALLACE; HOBBS, 2006).

O ozônio é um gás presente tanto na troposfera quanto na estratosfera. O papel do ozônio na estratosfera é benéfico e tem como principal função absorver os raios ultravioleta emitidos pelo Sol. Sua formação ocorre a partir da dissociação da molécula de oxigênio (O_2) pela radiação solar (comprimento de onda menor que 242 nm) a aproximadamente 25 km de altitude (SEINFELD; PANDIS, 2006). Já o ozônio troposférico apresenta como precursores químicos os compostos orgânicos voláteis (COVs) e os óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), sendo que sua formação irá depender também da intensidade de radiação solar (HAKAMI *et al.*, 2004). O processo de formação do ozônio é controlado ora pelos NO_x , ora pelos COVs e varia de acordo com as características de cada local, sendo que seu controle depende da redução nas emissões de um ou ambos os precursores (HAKAMI *et al.*, 2004; SILLMAN, 1999). A Figura 2 apresenta um esquema simplificado dessas reações.

Figura 2 - Esquema simplificado das reações de COVs e NO_x na atmosfera.



Legenda: $\cdot\text{R}$: radicais alquila; $\cdot\text{RO}$: radicais alcoxi; $\cdot\text{RO}_2$: radicais peroxialquila; $\cdot\text{OH}$: radicais hidroxila; HC: hidrocarbonetos; CC: compostos carbonílicos.

Fonte: Silva; Arbilla (2018).

1.2 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado pode ser definido como partículas sólidas ou líquidas pequenas o suficiente para permanecerem em suspensão na atmosfera, e seu tamanho varia entre nanômetros (nm) até alguns micrômetros (μm) de diâmetro (AHRENS, 2008; SEINFELD;

PANDIS, 2006). O tamanho das partículas está diretamente ligado ao seu efeito na saúde e a forma com que é depositado no sistema respiratório humano. Assim, quanto menor o diâmetro da partícula maior é a profundidade da deposição no trato respiratório e os efeitos adversos à saúde (CURTIS *et al.*, 2006).

O material particulado pode então ser classificado em três principais grupos. Aquele com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm é chamado de material particulado fino (MP_{2,5} ou PM_{2,5}), entre 2,5 e 10 μm de material particulado grosso (MP_{2,5-10} ou PM_{2,5-10}) e até 10 μm como material particulado inalável (MP₁₀ ou PM₁₀) (SEINFELD; PANDIS, 2006). A fração fina pode ainda ser subdividida em três modas: a de nucleação, de *Aitken* e acumulação.

A moda de nucleação (diâmetro até 10 nm), é formada a partir da conversão química de gases em vapores de baixa volatilidade e a partir da nucleação homogênea. A moda de *Aitken* (diâmetro entre 0,01 – 0,08 μm) surge da conversão gás-partícula em temperatura ambiente ou a partir de processos de combustão, onde vapores quentes são formados e sofrem condensação. As partículas nessa moda atuam como núcleos para a condensação de espécies gasosas de baixa pressão de vapor, crescendo em direção a faixa de acumulação (os núcleos podem crescer por coagulação). Já a moda de acumulação (diâmetro entre 0,08 a 1- 2 μm) surge da condensação de vapores de baixa volatilidade em partículas pré-existentes ou através da coagulação de partículas da moda de *Aitken* (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; SEINFELD; PANDIS, 2006).

Com relação a forma de remoção dessas partículas na atmosfera, estas podem ocorrer a partir de dois mecanismos, deposição seca e úmida. A deposição seca geralmente ocorre em partículas grossas, que por serem grandes são removidas rapidamente da atmosfera pelo processo de sedimentação. Já as partículas finas sofrem o processo de deposição úmida a partir da incorporação do particulado em gotas de chuva durante a precipitação, removendo aquelas que permanecem em suspensão por um período maior de tempo (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

O particulado também é classificado de acordo com sua formação podendo ser primário e secundário (SEINFELD; PANDIS, 2006). Os aerossóis primários são aqueles emitidos diretamente para a atmosfera na forma de partícula, como o sal marinho, *black carbon* (BC), poeira do solo, etc. Já os secundários são formados a partir de reações químicas, ou seja, surgem da conversão gás-partícula na atmosfera (AHRENS, 2008; BOUCHER, 2015; MONKS *et al.*, 2009).

Os aerossóis secundários se dividem em inorgânicos (SIA - *Secondary Inorganic Aerosols*) e orgânicos (SOA - *Secondary Organic Aerosols*). Os principais gases precursores

do SIA são o SO₂, NO_x e NH₃ que reagem na atmosfera formando compostos de sulfato, nitrato e amônio. Já o SOA é formado a partir de compostos orgânicos voláteis (COVs) (MONKS *et al.*, 2009). Os COVs reagem com radicais (OH) ou gases (O₃, NO₃) com alto potencial de oxidação, formando compostos de baixa volatilidade (álcoois, cetonas, hidrocarbonetos, etc) resultando assim na formação do SOA (SHRIVASTAVA *et al.*, 2017).

Segundo Ahrens (2008) os principais constituintes do MP são íons inorgânicos, orgânicos, carbono elementar entre outros elementos. A contribuição de cada constituinte pode variar de acordo com o lugar, o período amostrado e a hora do dia. Ynoue and Andrade (2004) estimaram para a RMSP, 34 % de carbono orgânico, 9 % de carbono elementar, 19 % de material da crosta e 8% de sulfato para o MP_{2,5} no período do inverno. Na cidade de Piracicaba (interior do estado de São Paulo), durante o verão, as contribuições encontradas no MP_{2,5} para sulfato, nitrato, amônio, carbono elementar e matéria orgânica particulada foram de 10 %, 3 %, 4 %, 9 % e 29 %, respectivamente. Enquanto que na cidade de São Paulo, durante o inverno, os valores encontrados foram de 7 % (sulfato), 4 % (nitrato), 3 % (amônio), 14 % (carbono elementar) e 26 % (matéria orgânica particulada) (SOUZA *et al.*, 2014).

Nitrato, sulfato e cloreto chegaram a representar entre 16,5 e 35,1 % da massa do MP_{2,5} em cidades de médio porte localizadas no norte do estado do Paraná. Apesar das baixas concentrações medidas, o valor encontrado para a fração inorgânica foi alta quando comparada com estudos em cidades maiores (BEAL *et al.*, 2017).

Em um estudo realizado em seis capitais brasileiras (São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Porto Alegre, Curitiba e Recife) mais de 50 % da massa do MP_{2,5} não pôde ser explicada, com exceção de São Paulo (ANDRADE *et al.*, 2012). O estudo aponta que a fração não explicada se refere ao carbono orgânico e água. Análises em 37 áreas também mostraram a importância da componente orgânica no particulado fino que contribuiu em média 63 % em áreas urbanas e 95 % em áreas rurais ou remotas (ZHANG *et al.*, 2007). Além disso, um estudo realizado em 119 comunidades urbanas nos Estados Unidos associou o carbono orgânico e elementar a maiores riscos de hospitalização (PENG *et al.*, 2009).

1.2.1 Espécies carbonáceas

As espécies carbonáceas representam uma fração importante na massa do material particulado, e é comumente dividido em carbono orgânico (OC – *organic carbon*) e carbono elementar (EC – *elemental carbon*).

O OC se refere ao carbono presente em substâncias orgânicas, ou seja, está ligado a outros elementos como hidrogênio, nitrogênio e oxigênio. É pouco resistente à temperatura, e que pode ser emitido na fase particulada (queima de biomassa, partículas biológicas, detritos vegetais ou de combustível fóssil), ou seja, emitido diretamente como carbono orgânico primário (POC – *primary organic carbon*) ou formado através de processos de conversão gás-partícula na atmosfera, como carbono orgânico secundário (SOC – *secondary organic carbon*) (BAO *et al.*, 2017; BRITO *et al.*, 2013).

O EC é o termo utilizado para indicar a pureza química do carbono (grafite, fuligem), além de ser um material termicamente estável, e que pode ser oxidado somente em altas temperaturas. O EC é formado a partir da combustão incompleta de combustíveis fósseis e queimadas (emissão primária) (PETZOLD *et al.*, 2013; SANTOS JUNIOR, 2015).

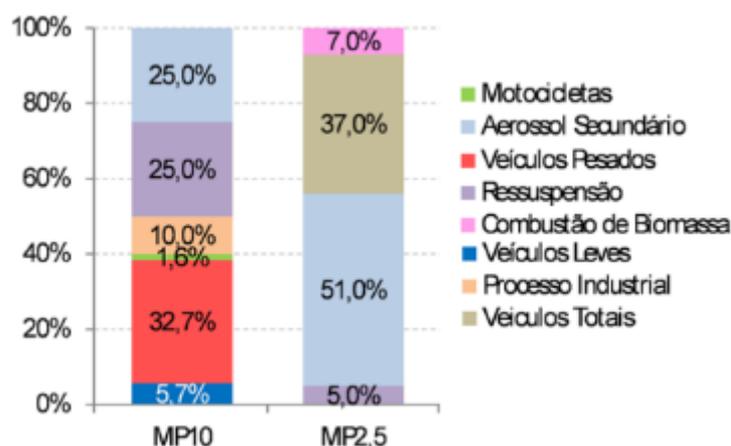
Já o termo BC é utilizado para descrever as substâncias carbonáceas absorvedoras de luz. A técnica usada na medição do BC é a de absorção óptica, e tanto o EC quanto o OC podem acabar sendo contabilizados nesse método, já que uma fração do OC também apresenta propriedades absorvedoras de radiação, sendo chamada como *Brown Carbon* (PETZOLD *et al.*, 2013).

1.2.2 Fontes do material particulado

As fontes poluidoras em uma determinada região podem ser identificadas e quantificadas através de análises estatísticas multivariadas dos dados de composição química. Um estudo realizado na Europa definiu seis categorias de fontes principais para MP: aerossol inorgânico secundário, veicular, ressuspensão de poeira da crosta/mineral, queima de biomassa, fontes industriais e sal marinho. A fração OC também foi identificada, sendo a queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis e aerossol orgânico secundário as fontes principais (BELIS *et al.*, 2013).

Segundo dados da Cetesb, a RMSP mostrou que a fonte veicular (veículos leves, pesados e motocicletas) representa em torno de 40 % da massa no MP₁₀ e 37 % no MP_{2,5}. O aerossol secundário, outra fonte importante, responde por 51 % da massa do MP_{2,5} e 25 % no MP₁₀ (Figura 3). Com relação a fonte de ressuspensão de solo, essa teve uma contribuição maior no MP₁₀ (25 %) quando comparado com o MP_{2,5} (5 %). As menores contribuições foram referentes a queima de biomassa (7 %) no MP_{2,5} e fontes industriais (10 %) no MP₁₀ (CETESB, 2021).

Figura 3 - Emissões por tipo de fonte na RMSP para o material particulado.



Fonte: Adaptado da Cetesb (2021).

De modo geral as fontes não mudam, mas a variação encontrada no percentual de contribuição das fontes pode mudar de acordo com o lugar amostrado. Albuquerque (2005) identificou quatro fontes no centro da cidade de São Paulo, sendo a queima de óleo combustível (V, Ni e S) e emissões veiculares (K, Ti, Cu e BC) as mais significativas com uma participação de 44,7 % e 32,9 % no MP_{2,5}, respectivamente.

Um estudo realizado em três diferentes pontos da RMSP (Ibirapuera, USP e Cerqueira César) encontrou contribuições parecidas para as fontes analisadas. As fontes de emissões veiculares (BC, EC, OC e MP_{2,5}) variaram entre 60-67 %, ressuspensão de solo (Al, Ti, Si, Ca e Fe) entre 7-12 %, aerossol marinho (Na, Cl e Mg) entre 4-5 %, aerossol orgânico secundário (acetato, formiato, oxalato e nitrato) entre 2-7 % e sulfato/industrial (SO₄, NH₄, V, P, Ni, Cr, Zn e Pb) entre 15-18 % (SANTOS JUNIOR, 2015).

As fontes veiculares ainda representam uma participação significativa na massa total do MP_{2,5} em grande parte dos estudos. No entanto, a queima de biomassa durante a estação seca pode representar cerca de 60 % da massa do MP_{2,5}, principalmente no estado de São Paulo onde 70 % da área agricultável é destinada a plantação de cana-de-açúcar, e mesmo proibida, a queima durante a colheita ainda ocorre (LARA *et al.*, 2005).

1.3 PADRÃO DE QUALIDADE DO AR

No Brasil os padrões de qualidade do ar vigentes possuem como referência os valores recomendados pela OMS em 2005. No ano de 2013, o Estado de São Paulo publicou o Decreto

Estadual nº 59113/2013. E em 2018, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) revogou e substituiu a Resolução Nº 3/1990 que, até então, definia os padrões de qualidade do ar no Brasil, pela Resolução Nº 491/2018. Em ambas normativas foram estabelecidos um conjunto de padrões intermediários (PI-1, PI-2, PI-3, PF) para a redução gradativa da poluição do ar até um nível desejável, sendo que os padrões vigentes no momento são o PI-2 (decreto) e PI-1 (resolução).

Em 2021 a OMS atualizou os limites das diretrizes de qualidade do ar, reduzindo principalmente os valores referentes ao material particulado. Na Tabela 1 são detalhados os padrões de qualidade do ar definidos pela resolução e os valores guias recomendados pela OMS (2021) para todos os poluentes.

Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar com base na Resolução Nº 491/2018 do CONAMA. Na última coluna estão os novos valores guias disponibilizados pela OMS em 2021.

Poluente Atmosférico	Período de referência	PI-1 $\mu\text{g m}^{-3}$	PI-2 $\mu\text{g m}^{-3}$	PI-3 $\mu\text{g m}^{-3}$	PF $\mu\text{g m}^{-3}$	PF ppb	WHO ⁵ $\mu\text{g m}^{-3}$
MP ₁₀	24 horas	120	100	75	50	-	45
	anual ¹	40	35	30	20	-	15
MP _{2,5}	24 horas	60	50	37	25	-	15
	anual ¹	20	17	15	10	-	5
SO ₂	24 horas	125	50	30	20	8	40
	anual ¹	40	30	20	-	-	-
NO ₂	1 hora ²	260	240	220	200	103	200
	anual ¹	60	50	45	40	21	10
O ₃	8 horas ³	140	130	120	100	51	100
CO	8 horas ³	-	-	-	-	9 ppm	9ppm
PTS	24 horas	-	-	-	240	-	-
	anual ⁴	-	-	-	80	-	-

¹Média Aritmética Anual

²Média horária

³Máxima média móvel obtida no dia

⁴Média Geométrica Anual

⁵Diretrizes de 2021

1.4 MOTIVAÇÃO

Os estudos de qualidade do ar no Brasil ocorrem de forma desigual, ou seja, muitas regiões ainda carecem de estudos nessa área, e de monitoramento de poluentes atmosféricos. O estado de São Paulo é um dos poucos estados que apresenta uma rede de monitoramento

completa em termos de poluentes regulamentados monitorados, e apesar da representatividade e confiabilidade nos dados é possível notar que a maioria das estações estão posicionadas em áreas urbanas, onde a principal fonte a ser considerada é a veicular (CETESB, 2021).

As estações de monitoramento quando inseridas em áreas rurais, afastadas dos centros das cidades e com baixas emissões locais, possibilitam analisar os transportes de longa distância e como eles influenciam a qualidade do ar local. Além disso, estudos da composição química elementar e carbonácea do material particulado são pouco explorados, apesar de possibilitarem o entendimento da formação secundária de poluentes já que são principalmente afetados por esses compostos (SANTOS *et al.*, 2016).

O presente estudo foi realizado nas cidades de Botucatu (SP) e Londrina (PR) por serem cidades pouco estudadas, mas que estão localizadas em regiões importantes pois são afetadas pela poluição de grandes centros urbanos e pelas fontes locais, como a queima de biomassa de diferentes biomas e culturas agrícolas.

O projeto de doutorado também fez parte do projeto temático QUALAMET, com colaboração do CENPES-Petrobras, com a coordenação do professor Dr. Edmilson Freitas, onde o objetivo era avaliar o impacto de combustíveis veiculares na qualidade do ar em regiões urbanas do sudeste do país e suas vizinhanças, através dos dados de poluentes atmosféricos medidos em superfície, modelagem atmosférica e estudo de cenários de uso de diferentes combustíveis.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do trabalho foi identificar as fontes potenciais de aerossóis primários e secundários em cidades de médio porte impactadas majoritariamente por fontes provenientes de longa distância e locais. As cidades estudadas foram Botucatu em São Paulo e Londrina no Paraná.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Monitorar as concentrações de material particulado ($MP_{2,5}$, $MP_{2,5-10}$, MP_{10}) e de poluentes gasosos (O_3 , CO, CO_2 , NO_x , SO_2) nas cidades propostas;

- Identificar e avaliar as plumas de poluição atmosférica com o uso de retro-trajetórias usando o modelo Hysplit;
- Estimar as contribuições regionais para as cidades propostas;
- Estudar a formação secundária de partículas finas e ozônio;
- Analisar a composição química do material particulado fino, e identificar as principais fontes a partir do uso de modelos receptores.

3 METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

3.1.1 Primeira cidade amostrada: Botucatu – SP

A primeira cidade de médio porte estudada no projeto está localizada na região centro-sul do estado de São Paulo. A cidade de Botucatu apresenta uma população em torno de 148 mil habitantes, uma frota veicular de aproximadamente 109 mil veículos (IBGE, 2021a), e está a 200 km do quarto maior aglomerado urbano do mundo (RMSP) (UN, 2019).

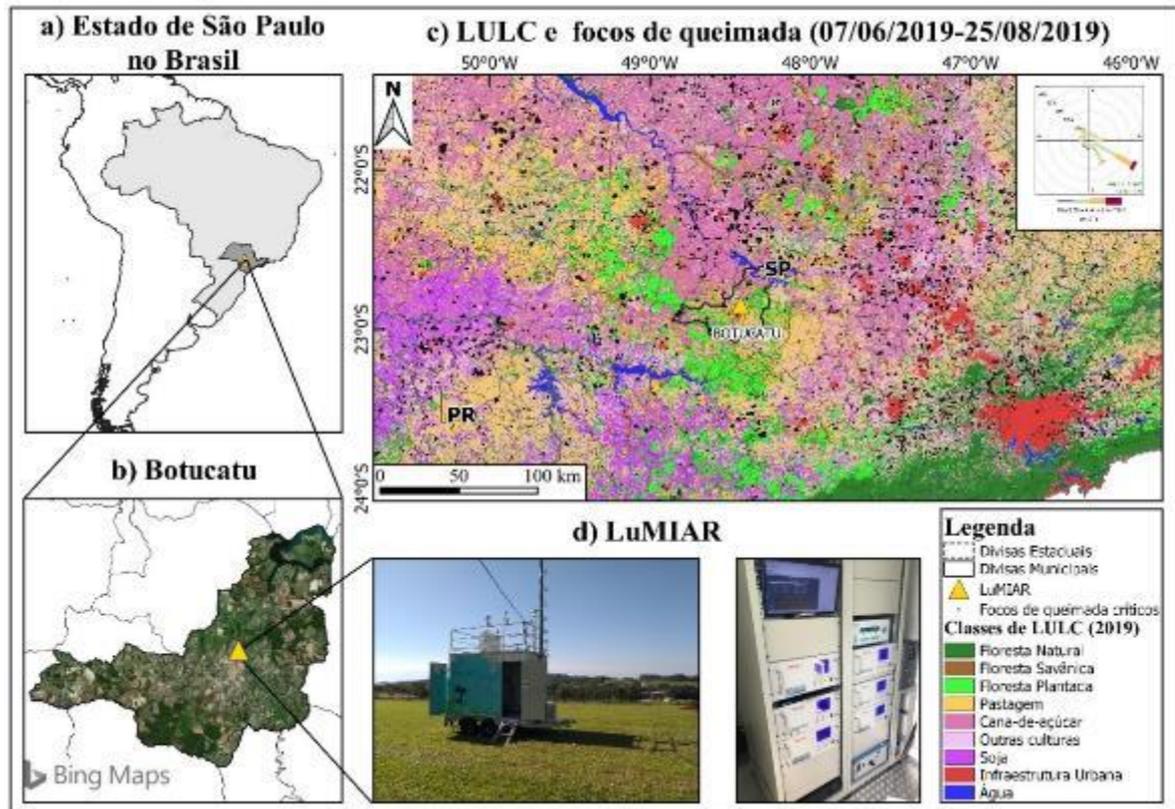
A amostragem ocorreu no campus da Universidade do Estado de São Paulo (UNESP Lageado - 22,85 S; 48,43 W). O local foi escolhido por estar distante do centro da cidade, o que minimiza a influência de fontes muito próximas, e sem barreira físicas, possibilitando a identificação das plumas que chegam na estação. A cidade de Botucatu está localizada na direção sul/sudoeste do local onde foi instalado o laboratório móvel. Dessa forma, o local fica livre da influência do vento da área urbana da cidade quando recebe vento de sudeste (contribuição da RMSP) e de norte, nordeste e noroeste (contribuição da queima de biomassa).

A norte (noroeste e nordeste) da estação estão localizadas áreas de pastagem e agricultura, bem como as usinas de processamento de álcool e açúcar, provenientes do cultivo da cana-de-açúcar. A leste da cidade estão as principais regiões metropolitanas do estado (Macrometrópole Paulista), que produzem cerca de 82 % do produto interno bruto do estado, 75 % da frota circulante e 75 % da população do estado (CETESB, 2019). Na região sul há predominância de florestas plantadas e pastagens, com poucas áreas agrícolas (Figura 4).

A cana-de-açúcar no estado de São Paulo responde por 55% da área plantada no país e concentra 42% do total de usinas para produção de açúcar e álcool, contribuindo para que o Brasil seja o maior produtor mundial em cana-de-açúcar e o segundo maior em etanol. Em 2019, essa cultura foi responsável por 36% do total da produção agropecuária paulista (ALVES

et al., 2013; INVESTSP, 2021; OBSERVATÓRIO DA CANA, 2018; RFA, 2019; SILVA *et al.*, 2019).

Figura 4 - Localização do laboratório móvel na cidade de Botucatu.



Nota: a-b) Mapas mostrando o local de amostragem (cidade de Botucatu, Brasil). c) Uso e cobertura da terra (LULC) para a área de estudo e seu entorno. d) Vista externa e interna do laboratório móvel. Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2021).

3.1.2 Segunda cidade amostrada: Londrina – PR

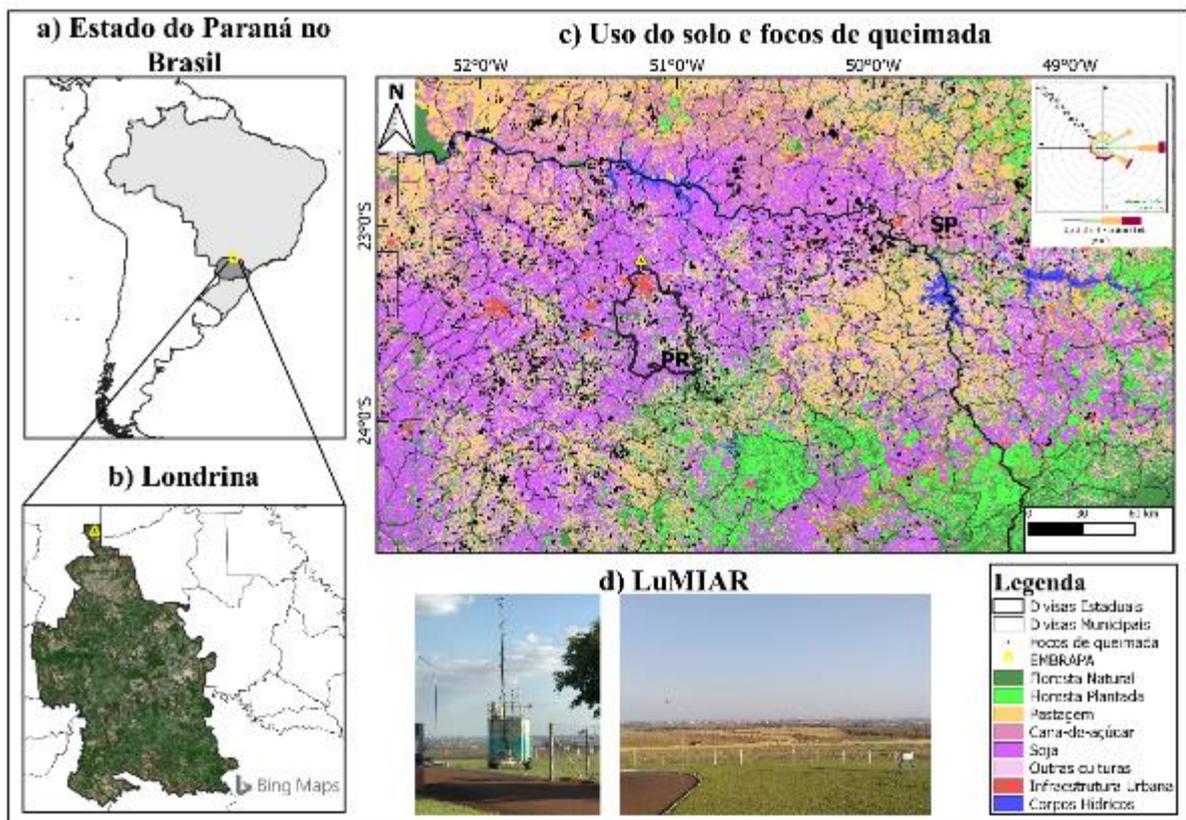
O estudo foi realizado na região norte do estado do Paraná, na segunda maior cidade do estado. A cidade de Londrina apresenta uma população em torno de 575 mil habitantes, uma frota veicular de aproximadamente 393 mil veículos (IBGE, 2021b; IPARDES, 2021), e está a aproximadamente 500 km a oeste da RMSP.

A amostragem ocorreu na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA Soja - 23,19 S; 51,18 W), ou seja, em uma área rural afastada 15 km do centro da cidade. Londrina está a sul do local onde foi instalado o laboratório móvel, dessa forma, o local fica livre da influência da área urbana quando recebe ventos de leste, oeste e norte. A norte (noroeste e nordeste) da estação estão localizadas áreas de pastagem e agricultura, com destaque para a

cultura de soja. A sul (sudeste e sudoeste) está localizada a cidade de Londrina e cidades vizinhas (Ibiporã e Cambé). A leste também se destacam áreas de agricultura e pastagem (Figura 5). Além disso, quatro rodovias circundam a região onde a estação se encontra, sendo duas mais próximas (PR-323 e PR-545) e duas mais afastadas (PR-090 e BR-369).

No estado do Paraná, a soja e o milho responderam por 77% da área plantada em 2017. Em Londrina, esse percentual foi de 75% para o mesmo período, sendo 47,4% da área destinada para a cultura da soja e 27,8% para a do milho. Considerando o uso da terra pelos estabelecimentos agropecuários, na região de Londrina, a lavoura temporária representa 48,5% do uso, seguido das pastagens com 32,3% e das matas ou florestas, com 16,8% (IPARDES, 2020).

Figura 5 - Localização do laboratório móvel na cidade de Londrina.



Nota: a-b) Mapas mostrando o local de amostragem (cidade de Londrina, Brasil). c) Uso e cobertura da terra (LULC) para a área de estudo e seu entorno. d) Vista externa do laboratório móvel e do local amostrado.

Fonte: Própria autora.

3.2 PERÍODO DE AMOSTRAGEM

A amostragem ocorreu no ano de 2019, com o uso do Laboratório Móvel para Pesquisa e Monitoramento da Qualidade do Ar (LuMIAR) (Figura 6). A primeira cidade amostrada foi Botucatu (SP), onde o laboratório permaneceu entre 07/06/2019 e 25/08/2019 (80 dias de amostragem). Em seguida o laboratório foi levado para a cidade de Londrina (PR), permanecendo entre 31/08/2019 e 18/12/2019 (110 dias de amostragem).

Figura 6 - LuMIAR em funcionamento na cidade de Botucatu.



Fonte: Própria autora.

3.3 PARÂMETROS AMOSTRADOS

Os poluentes medidos foram o material particulado ($MP_{2,5}$, $MP_{2,5-10}$ e MP_{10}), ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2) e dióxido de enxofre (SO_2). Os parâmetros meteorológicos medidos foram velocidade ($m\ s^{-1}$) e direção do vento ($^\circ$), umidade relativa (%), precipitação (mm), radiação solar ($W\ m^{-2}$), pressão (hPa) e temperatura ambiente ($^\circ C$). Todos os equipamentos utilizados (marcas e modelos) estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Equipamentos da estação de monitoramento da qualidade do ar.

Instrumento	Parâmetro	Modelo	Marca	Unidade
Analisador de NO _x	NO _x	42i	Thermo Scientific	ppb
	NO			
	NO ₂			
Analisador de SO ₂	SO ₂	43i	Thermo Scientific	ppb
Analisador de O ₃	O ₃	49i	Thermo Scientific	ppb
Monitor de Gás Fotoacústico	CO	Innova 1512	Lumasense Technologies	ppm
	CO ₂			
Monitor de MP	MP _{2,5}	TEOM 1405	Thermo Scientific	µg m ⁻³
	MP _{2,5-10}			
	MP ₁₀			
Amostrador de MP	MP _{2,5-10}	Tupiniquim	USP	µg m ⁻³
	MP _{2,5}			
Amostrador de MP	MP _{2,5}	Partisol	Thermo Scientific	µg m ⁻³
Gerador de H ₂	-	6920-15-018	Swissgas	-
Sensor de Vento	Velocidade	Marine	Young	m s ⁻¹
	Direção			
Sensor de UR e T	Temperatura	HMP155	Vaisala	°C
	Umidade			%
Sensor de Pressão	Pressão Atmosférica	PTB110	Vaisala	hPa
Sensor de Radiação Solar	Radiação	Pyranometer	Licor	W m ⁻²
Sensor de Precipitação	Precipitação	TR-525M	Texas	mm
Gerador de Ar Zero	-	1160	Thermo Scientific	-
Analisador de Calibração	-	146i	Thermo Scientific	-

3.4 ROTINA DOS DADOS

Para o bom funcionamento da estação e com intuito de evitar possíveis problemas, visitas semanais foram realizadas ao local. As visitas foram realizadas às segundas-feiras e seguíam a seguinte rotina:

- verificação do bom funcionamento da estação (energia, quantidade de gás nos cilindros, aquecimento do manifold, ou seja, eventuais complicações internas e externas);
- verificação de ausência de alarme nos equipamentos;

- verificação/calibração dos monitores de gás (O₃, SO₂ e NO_x);
- troca de filtros (MP₁₀, MP_{2,5} e MP_{2,5-10});
- baixar dados.

Na cidade de Londrina as visitas acabaram tornando-se mais corriqueiras devido à problemas que ocorreram ao longo da amostragem. O LuMIAR permaneceu em uma região rural, onde quedas de energia ocorreram ao longo de todo o período amostrado e apesar dos esforços em minimizar essas interferências, alguns dados foram comprometidos e excluídos das análises.

Os dados obtidos durante as campanhas foram previamente tratados. Valores correspondentes a zero, negativos e outliers que não representassem as concentrações reais amostradas no local foram retirados da análise.

3.5 METODOLOGIA ANALÍTICA

3.5.1 Análise Gravimétrica

A gravimetria foi empregada para determinar as concentrações nos filtros amostrados de material particulado. Os filtros foram acondicionados por um período de 48 h em um ambiente controlado (umidade relativa \approx 45%) e pesados em duplicatas antes e depois da amostragem. Para a obtenção da massa foi utilizada uma balança eletrônica microanalítica modelo MX5 (Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA) e um neutralizador de carga estática Haug (Mettler-Toledo). Na gravimetria, usa-se o valor de 0,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ como o limite de detecção da análise (SANTOS JUNIOR, 2015).

Para o cálculo da concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$), primeiramente foi calculado o valor médio da massa (equação 1) e dividido pelo volume amostrado em cada filtro (equação 2):

$$m = m_f - m_i \quad (1)$$

$$C = \frac{m}{V} \quad (2)$$

onde: m_f é a massa final do filtro obtido com o valor médio da duplicata (massa do filtro amostrado), m_i é a massa inicial do filtro obtido com o valor médio da duplicata (massa do filtro branco), m é a massa do material depositado no filtro (μg), V é o volume do ar especificado pelo equipamento (m^3) e; C a concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Os filtros foram amostrados por um período de 24 horas (00h as 23h59). Foram usados filtros de teflon de 47mm (Pall Life Sciences; 2.0 μm) no Partisol 2025i para a amostragem do

material particulado fino, e filtros de policarbonato (Whatman International Ltd.; 8 µm) e quartzo (Whatman International Ltd.; 0,7 µm) de 47mm no Tupiniquim para a amostragem do material particulado grosso e fino, respectivamente.

Os filtros de quartzo adsorvem compostos orgânicos voláteis passivamente e por isso, antes de serem amostrados foram queimados na mufla (Instituto de Geociências da USP) a uma temperatura de aproximadamente 600°C durante 7 horas (CHOW; WATSON, 2012; EMYGDIO, 2021; LEE *et al.*, 2004) para a remoção desses compostos, já que estes são utilizados para análises de OC/EC. Os filtros queimados foram guardados no papel alumínio (queimados a 500°C por 4 horas) e mantidos em refrigeração (-18 °C), onde só foram retirados para amostragem. Apesar de suportarem altas temperaturas os filtros de quartzo tendem a ficar quebradiços, por isso as concentrações de MP_{2,5} usadas foram aquelas obtidas pelos filtros de teflon.

3.5.2 Análise de Black Carbon por Refletância

A análise de *black carbon* (BC) foi realizada apenas nos filtros de teflon utilizados no Partisol. Os filtros de quartzo utilizados no Tupiniquim foram amostrados para obtenção dos valores de OC (carbono orgânico) e EC (carbono elementar) que será descrito no item 3.5.3 Análise de Carbono Orgânico e Elementar com SUNSET.

O equipamento usado para determinação do BC foi o *Smoke Stain Reflectometer Model 43* (M43D) da *Diffusion Systems Ltd.*, que mede a refletância da luz em porcentagem. Para a conversão do percentual de luz refletido em concentração foi usada a equação abaixo (HETEM, 2014):

$$BCe = (82,79 - (73,2 \cdot \log(R)) + (15,9 \cdot \log(R)^2) * A)/V \quad (3)$$

onde:

R é a média da refletância (%); A é a área amostrada pelo filtro (cm²); e V o volume amostrado (m³).

Para a verificação da linearidade do sensor, é necessário ajustar a refletância inicialmente a 100 ± 2 %, a partir do padrão branco, e a $35 \pm 1,5$ % para o padrão cinza. Se os valores forem diferentes do recomendado, o ajuste é feito até atingir o valor especificado. Após essa verificação, o equipamento estará pronto para operar.

A leitura dos filtros foi feita ajustando o sensor no ponto central do filtro e em duplicata. A cada dez filtros amostrados, um filtro branco era usado para calibração do sensor e sua refletância era ajustada para 100 %.

3.5.3 Análise de Carbono Orgânico e Elementar com SUNSET

Para analisar aerossóis de carbono orgânico (OC) e elementar (EC) foi utilizado um analisador termo-óptico de carbono OCEC do *Sunset Laboratory*. As amostras coletadas em filtros de fibra de quartzo foram utilizadas nesse equipamento devido às altas temperaturas que atingem durante a análise.

A análise é dividida em duas etapas, sendo que a primeira consiste em remover todo o carbono orgânico do filtro em uma atmosfera de hélio (He), enquanto que a segunda ocorre em uma atmosfera oxidante (5 % O₂ + 95 % He). O detector de ionização de chamas (FID - *Flame Ionization Detector*) é usado para determinar as quantidades de OC e EC nas amostras (SUNLAB, 2021). Ambas as etapas ocorrem em altas temperaturas, sendo o EUSAAR_2 (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*), o protocolo de temperatura adotado neste trabalho.

O filtro de quartzo cortado em uma área de 1 cm² é colocado no equipamento, e aquecido em 4 níveis de temperatura. Conforme a temperatura vai aumentando os compostos orgânicos são vaporizados e oxidados a CO₂ no forno de oxidação (*methanator*). O CO₂ é reduzido a metano, sendo este detectado pelo FID. Durante esta primeira etapa o carbono elementar é produzido piroliticamente (PC) a partir dos orgânicos. Para dar início a segunda etapa, a temperatura diminui (525°C) e a atmosfera passa a ser oxidante. A temperatura começa a aumentar novamente e o EC presente na amostra juntamente com o EC gerado na pirólise (primeira etapa) são oxidados a CO₂, convertidos a metano e assim detectados pelo FID.

Durante a análise algumas propriedades ópticas (transmitância/refletância) são monitoradas a partir da incidência de um feixe de laser no filtro para a correção do PC (WATSON; CHOW; CHEN, 2005). No momento da conversão pirolítica (primeira etapa), a transmitância/refletância diminuem e só retornam ao valor inicial quando o PC e EC são vaporizados (segunda etapa). O *split point*, obtido a partir dos valores de transmitância/refletância, é o ponto de separação entre o OC (OC + PC) e EC. No final da análise o equipamento passa por uma calibração, a partir da injeção de uma concentração conhecida de carbono (CH₄), determinando assim as concentrações de espécies carbonáceas (µg cm²) (ARANA, 2014; SANTOS JUNIOR, 2015).

O limite de detecção desse método é de 0,2 µg cm⁻² para OCEC (ARANA, 2014). E a acurácia foi verificada a partir de uma quantidade de carbono conhecida (sacarose: 9,95 µg µL⁻¹), no início das análises, onde uma quantidade de 5 µL é depositada no filtro de quartzo pré-queimado.

3.5.4 Análise Elementar por Fluorescência de Raios X

A concentração elementar dos filtros de teflon foi determinada utilizando a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF - *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) no equipamento Epsilon 5 (PANalytical), localizado no Instituto de Física da USP. Algumas das vantagens dessa análise são: não haver necessidade de pré-tratamento, determinação simultânea de vários elementos traços e automação das medidas. Além disso o método é não destrutivo, ou seja, a amostra pode ser irradiada diversas vezes (NASCIMENTO, 1999).

Nessa análise, o tubo de anodo Sc/W (tubo de radiação) é o responsável por irradiar os alvos secundários, e estes emitem raios X característicos para a amostra contendo o particulado. A amostra é então iluminada com raios-X (primários), e os elétrons das camadas internas saltam deixando o átomo instável. Um elétron de uma camada mais externa ocupa a vacância deixada, e emite assim raios-X fluorescentes (secundários) (ARANA, 2014). Cada elemento apresenta uma energia característica e ao passar pelo detector de Germânio (PAN-32 Ge) produz um pulso elétrico que é contado pelo analisador multicanal e enviado ao software. Por fim, a concentração (ng cm^2) é calculada a partir da energia e intensidade dos picos, determinados pelo software, com os parâmetros das curvas de calibração. Informações mais detalhadas de calibração e funcionamento do instrumento podem ser encontrados no trabalho de Arana, 2014.

Os limites de quantificação (LQ) e limites de detecção (LD) foram estimados a partir do desvio padrão dos filtros brancos, esse método é disponibilizado pelo Instituto Nacional de Metrologia (INMETRO) (<https://www.gov.br/inmetro/pt-br>). O LD é definido como a menor quantidade de analito detectada, enquanto o LQ é a menor quantidade do analito na amostra a ser quantificada com um certo nível de confiança (INMETRO, 2016). No presente trabalho, o LD e LQ foram estimados a partir do desvio padrão de dezesseis filtros brancos, e seus resultados estão descritos na Tabela 3. A equação 4 estima o LQ enquanto a equação 5 estima o LD:

$$LQ = 0 + 10 \cdot s \quad (4)$$

$$LD = \frac{LQ}{3,3} \quad (5)$$

Onde,

s é o desvio padrão amostral dos brancos da amostra;

LQ é o limite de quantificação; LD é o limite de detecção.

Tabela 3: Limite de detecção para o instrumento EDXRF calculado a partir da equação 5.

Limite de Detecção (ng cm⁻²)	
Elemento	Branco
Na	45.54
Mg	14.95
Al	5.44
Si	2.98
P	2.00
S	1.33
Cl	0.64
K	2.04
Ca	3.27
Ti	15.81
V	0.06
Cr	1.08
Mn	1.64
Fe	1.48
Ni	0.41
Cu	0.76
Zn	0.88
As	1.84
Se	1.98
Br	1.30
Rb	2.03
Sr	9.41
Cd	14.09
Sb	11.76
Pb	2.85

As amostras de material particulado fino obtidas nas campanhas de Botucatu e Londrina foram colocadas no equipamento e irradiadas individualmente por aproximadamente 2 h cada, sendo que cada amostra passou pelo procedimento de análise por Raio-X três vezes. O tempo de medida foi de aproximadamente 600 s para os elementos leves (Na a K) e de 300 s para os elementos pesados (Ca a Pb).

3.6 DETERMINAÇÃO DE FONTES

3.6.1 Método de Reconstrução de Massa (RM)

Incertezas estão associadas as medições nos filtros ao longo de todo o processo, ou seja, do momento em que os filtros são pesados e acondicionados até suas análises finais. Além disso, as principais espécies inorgânicas estão presentes na atmosfera em sua forma oxidada (ANDRADE *et al.*, 2012). Assim, com o intuito de obter o fechamento da massa, esse método será utilizado para explicar espécies não medidas a partir da aplicação de multiplicadores em espécies medidas (CHOW *et al.*, 2015).

A reconstrução da massa envolve, em geral, sete categorias principais, encontrados no material particulado: íons inorgânicos, material orgânico (OM – organic material) ou carbono orgânico (OC), carbono elementar (EC), minerais geológicos, sal marinho (presente em algumas localidades), elementos traços, e outros (componentes não identificados e/ou não medidos) (CHOW *et al.*, 2015).

A conversão do OC em OM ocorre para que elementos, como o H, O, N e S, não medidos pelas técnicas aplicadas sejam contabilizados. O valor do seu multiplicador ainda é objeto de estudo, no entanto, para esse trabalho optou-se pelo valor de 1,4 usado por Harrison *et al.* (2003) em locais de *background* urbano. Já o sulfato é o componente inorgânico de maior contribuição para a massa total de MP_{2,5}, sendo sua razão igual a 3 vezes a massa do S ($SO_4/S = 3$) (SANTOS JUNIOR, 2015).

O balanço de massa foi então estimado para as espécies inorgânicas (Al_2O_3 , SiO_2 , CaO e Fe_2O_3), matéria orgânica e também sulfato. A Tabela 4 contém as equações utilizadas, sendo que a componente de minerais geológicos foi baseada na equação 5 apresentada em Chow *et al.* (2015).

Tabela 4 - Reconstrução da massa para as espécies consideradas.

Componentes químicos	Equação
Minerais geológicos	$1,89Al \times 2,14Si \times 1,4Ca \times 1,43Fe$
Sulfato	$3 \times S$
Matéria orgânica	$1,4 \times OC$

3.6.2 Fatoração de Matriz Positiva (PMF)

A Fatoração de Matriz Positiva é um modelo receptor matemático utilizado na análise de dados de amostras atmosféricas. Ele pode ser obtido do site da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA-USA; <https://www.epa.gov/air-research/positive-matrix-factorization-model-environmental-data-analyses>), sendo recomendado como modelo receptor

para identificação das fontes de material particulado (US-EPA, 2014). O objetivo desse modelo é resolver o Balanço Químico de Massa (BQM) entre as concentrações de espécies medidas e os perfis de fontes, e para isso decompõe uma matriz de dados amostrais especiados em duas matrizes, a de contribuição dos fatores (G) e perfil dos fatores (F) (Equação 7). A solução do modelo surge a partir do ajuste das matrizes G e F até que um valor mínimo de Q (função perda) possa ser encontrado (Equação 8) (REFF; EBERLY; BHAVE, 2007; US-EPA, 2014).

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (7)$$

onde X é a matriz de dados; i é o número de amostras, j é a variável; p o número de fatores; k o fator; f o perfil de espécies de cada fator; g a quantidade de massa contribuída por cada fator para cada amostra individual; e e o erro do modelo.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right]^2 \quad (8)$$

onde Q é a ponderação do erro e pela incerteza da medida σ .

Na análise, os dados de entrada são ponderados com as incertezas das medidas para que espécies mal medidas e valores abaixo do limite de detecção tenham menor influência na solução, além disso os resultados são obtidos de forma que nenhuma amostra tenha uma contribuição de fonte significativamente negativa. Os dados de incertezas inseridos no modelo são importantes pois incertezas baixas ou especificadas incorretamente podem causar a não convergência, ou seja, quando o modelo não encontra um mínimo de Q .

O arquivo de incerteza utilizado na entrada do PMF foi o *observation-based*, ou seja, o arquivo de incerteza teve as mesmas dimensões do arquivo de concentração. Para valores ausentes foi especificado o indicador “-999”, substituindo a espécie pela mediana. No PMF os valores faltantes são substituídos por (US-EPA, 2014):

$$conc = \bar{c} ; unc = 4\bar{c} \quad (9)$$

\bar{c} : sendo o valor da mediana da espécie ausente, sendo nesse caso aplicado como valor da incerteza quatro vezes a mediana da variável

Ainda sobre as incertezas, é possível observar que uma razão sinal-ruído (S/N) considerada “weak” (valor entre 0,5 e 1) triplica a incerteza fornecida, enquanto aquelas consideradas “bad” ($S/N < 0,5$) são excluídas da análise. O restante das espécies é categorizado como “strong” ($S/N > 1$). Por fim, uma incerteza extra de 15% é adicionada ao modelo permitindo um melhor ajuste para a função perda.

O número de fatores, determinado pelo próprio operador, é outro ponto importante a ser considerado neste tipo de modelo e para sua correta escolha, alguns parâmetros devem ser

observados ao longo das análises, como: os valores de Q (*robust*, *true* e *expected*), a análise de resíduo e os resultados gerados pelas estimativas de erros (*bootstrap*, *displacement* e *bootstrap-displacement*).

Com relação ao Q_{robust} (exclui pontos não ajustados) e Q_{true} (inclui todos os pontos), recomenda-se que seus valores sejam próximos caso contrário o modelo não foi bem ajustado. Já o Q/Q_{exp} é uma maneira eficiente de entender os resíduos da solução de PMF e, em particular, quais amostras e/ou espécies não foram bem modeladas ($Q/Q_{exp} > 2$). Por fim, a análise residual também pode ser uma indicação de ajuste inadequado se os resíduos encontrados não estiverem entre +3 e -3 (US-EPA, 2014).

No PMF, o *bootstrap* (BS) avalia a variabilidade da solução a partir da reamostragem do conjunto de dados original, identificando assim influências desproporcionais na solução. As soluções criadas mantêm as mesmas dimensões da matriz de entrada, porém algumas amostras são escolhidas aleatoriamente para serem repetidas criando novos conjuntos enquanto outras são excluídas. O número de BS indica a quantidade de vezes em que essas substituições ocorrerão e o tamanho do bloco determina o número de amostras a serem substituídas em cada rodada do BS. Os fatores obtidos nas rodadas do BS são classificados como mapeados (quando os fatores da rodada de BS se correlacionam e são mapeados para o mesmo fator de base) ou não mapeados (quando os fatores não apresentarem correlações entre si) (BROWN *et al.*, 2015; PAATERO *et al.*, 2014). Um mapeamento de 80% ou mais indica que a quantidade de fatores pode ser apropriada e que as incertezas do BS podem ser interpretadas (US-EPA, 2014).

O *Displacement* (DISP) diferentemente do BS é impactado diretamente pelas incertezas das espécies, por isso apenas espécies que são consideradas “fortes” pelo modelo são ativamente deslocadas. Nessa análise, cada elemento ajustado em F (solução base) é deslocado para cima e para baixo do valor ajustado, e em seguida todos os outros valores são calculados até a convergência para um novo $Q_{mín}$. A diferença obtida no Q ($dQ = \text{base} - \text{modificado}$) é sempre a máxima permitida no ajuste, porém não pode ser maior do que o valor de $dQ_{máx}$, já estipulado pelo modelo. Nesse caso, a solução não será suficientemente robusta, ou seja, haverá uma ambiguidade rotacional significativa se ocorrer a troca de fator para o menor $dQ_{máx}$ ($dQ_{máx} = 4$). Isso quer dizer que resultados que apresentarem diminuições em Q menor que 1% não devem ser publicados (BROWN *et al.*, 2015; PAATERO *et al.*, 2014; US-EPA, 2014).

3.7 IDENTIFICAÇÃO DE CONTRIBUIÇÕES LOCAIS E REGIONAIS

3.7.1 Funções do *openair*

O *openair* é um pacote do *software* R desenvolvido para a análise de dados de poluição do ar. As funções presentes podem auxiliar na identificação de fontes potenciais, dentre outras análises. Para maiores informações sobre as inúmeras funções presentes nesse pacote, aconselha-se consultar o manual do pacote *openair* (CARSLAW, 2019). Neste trabalho, as principais funções utilizadas foram: *windRose*, *pollutionRose*, *timeVariation*, *polarPlot*, *polarAnnulus*, *percentileRose*.

A função *windRose* mostra como as condições de velocidade e direção do vento variam ao longo do tempo (anos, meses, dias). Os gráficos representam a proporção de tempo (%) em que o vento está em um determinado ângulo e faixa de velocidade. Já a função *pollutionRose* considera a porcentagem de tempo em que o poluente permaneceu em determinada direção.

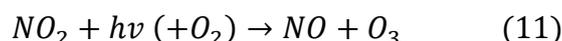
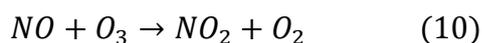
A função *timeVariation* pode revelar informações úteis dos poluentes estudados pois é possível observar as concentrações médias dos poluentes ao longo da semana, do dia (perfil horário) e do mês. Além disso, emissões regulares como aquelas emitidas por veículos podem ser facilmente identificadas pois as concentrações dos poluentes tendem a aumentar em horários específicos (CARSLAW, 2019).

As funções *polarAnnulus*, *polarPlot* e *percentileRose* podem ser utilizadas em conjunto nas análises de dados pois são funções que se complementam. O *polarAnnulus* é um gráfico anelar onde estão plotadas as variações diurnas do poluente (médias horárias) pela direção do vento. O *polarPlot* é um gráfico polar bivariado com concentrações variando de acordo com a velocidade e direção do vento. Já o *percentilRose* plota os intervalos percentis do poluente pela direção do vento, sendo que durante as análises foram adotados diferentes intervalos percentis para observar as prováveis direções para diferentes faixas de concentrações.

O CPF é um método estatístico, a função de probabilidade condicional (CPF - Conditional Probability Function) é muito utilizado para identificação e caracterização da fonte podendo ser aplicado em gráficos de *percentileRose* ou em gráficos polares bivariados (*polarPlot*). O CPF pode ser definido como a razão entre m_{θ} e n_{θ} , onde m_{θ} é o número de amostras no setor eólico θ com concentrações maiores que a concentração percentual definida e n_{θ} é o número total de amostras no mesmo setor eólico (CARSLAW, 2019). A análise fornece a probabilidade de um determinado setor eólico apresentar concentrações maiores/menores de acordo com o valor especificado para o poluente no local (URIA-TELLAETXE; CARSLAW, 2014). Na função *polarPlot* o gráfico mostra qual a direção e os intervalos de velocidade de vento que serão dominados pelas altas/baixas concentrações.

3.7.2 Relação entre O_x (O₃ + NO₂) e NO_x

A análise da relação O_x-NO_x tem sido utilizada em muitos estudos para entender a dependência da variação regional e local da concentração de O_x (CLAPP; JENKIN, 2001; JAIN *et al.*, 2022; NOTARIO *et al.*, 2012; TARGINO *et al.*, 2019). Conforme apontado por Clapp and Jenkin (2001) a interconversão de O₃, NO e NO₂ é geralmente dominada pelas reações (10) e (11):



Essas reações representam um sistema fechado, ou seja, as proporções de mistura de NO, NO₂ e O₃ podem mudar, mas as proporções de NO_x (NO + NO₂) e O_x (O₃ + NO₂) permanecem inalteradas. Este estado fotoestacionário, onde as taxas das reações são iguais, permite analisar a relação de O_x-NO_x para estimar a contribuição regional e local do O₃ (CLAPP; JENKIN, 2001; JAIN *et al.*, 2022).

Os níveis de O_x são influenciados pela soma de uma contribuição regional independente de NO_x (equivalente as concentrações de fundo de O₃) e uma contribuição local dependente de NO_x (relacionada a emissões primárias), onde qualquer mudança nas concentrações de NO_x resulta em uma alteração nas concentrações de O_x (NOTARIO *et al.*, 2012). Na análise realizada a contribuição regional foi identificada pelo intercepto e a contribuição local pela inclinação (*slope*) da reta obtida na análise de regressão.

3.7.3 Modelo de trajetória de massas de ar

Foi escolhido o modelo Hysplit (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) para a construção das retro-trajetórias, pois essas trajetórias auxiliam na identificação de fontes de poluição de origem de longa distância (FRANZIN *et al.*, 2019). O modelo foi desenvolvido pela NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), e pode ser executado a partir da plataforma online READY (*Real-time Environmental Applications and Display System*) ou no próprio computador (STEIN *et al.*, 2015).

Para este trabalho, os dados foram analisados no *software* R a partir da instalação do pacote *splitR* (<https://github.com/rich-iannone/splitr>). O pacote é uma interface do R para o Hysplit que simplifica o processo de execução do modelo, além disso os dados de concentração dos poluentes atmosféricos podem ser combinados com as trajetórias. Outras funções e pacotes também podem ser utilizados e os dados explorados de diferentes formas.

As funções *trajPlot* e *trajLevel* (pacote *openair*) foram utilizadas para construir as retro-trajetórias nas estações de Botucatu e Londrina, sendo que a função estatística PSCF (Potential Source Contribution Function) também foi utilizada. Essa função calcula a probabilidade de que uma massa de ar com concentrações elevadas chegue ao local da amostragem (receptor) (CARSLAW, 2019). Nas análises foram utilizadas retro-trajetórias de 120 h, chegando nas estações a 250 m de altura com intervalos de 3 h. Para alturas muito baixas a trajetória pode atingir o chão e perder a acurácia por isso foi determinada uma altura de 250 m (NOAA, 2020). O modelo foi executado usando dados GDAS (1 grau, global, 2006-presente).

3.8 ESTIMATIVA DE AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS

Para as estimativas das frações de aerossóis primários e secundários foram usados os dados horários de CO, O₃ e MP_{2,5}. O CO é usado como traçador de aerossóis primários, enquanto o O₃ é usado para indicar a formação secundária de aerossol. Segundo Menares *et al.* (2020) quanto mais alto for o nível de O₃ mais partículas secundárias estarão presentes na atmosfera, e conseqüentemente a correlação entre o MP_{2,5} e o CO enfraquecerá.

O cálculo utilizado neste trabalho foi baseado na abordagem de Chang e Lee (2007), onde a fração primária é definida pela equação 6:

$$(\text{MP}_{2,5})_{p,x,h} = (\text{CO})_{x,h} \cdot \left(\frac{\text{MP}_{2,5}}{\text{CO}} \right)_{p,L,h} \quad (6)$$

Onde p significa primário, L é baixa atividade fotoquímica, h indica dados horários e X indica alta atividade fotoquímica.

Na relação MP_{2,5}/CO devem ser considerados apenas os dados referentes a baixa atividade fotoquímica do O₃ (L), e o valor da mediana obtido nessa etapa será usado como constante. E para as concentrações de CO deve ser considerado o conjunto de dados que corresponde à alta atividade fotoquímica do O₃ (X). Por fim, a fração secundária é obtida a partir da subtração entre o MP_{2,5} observado e o MP_{2,5} primário.

O valor de O₃ referente a alta e baixa atividade fotoquímica a ser considerado nas estações de Botucatu e Londrina será determinado a partir do intercepto encontrado nas análises de O_x e NO_x (3.7.2 Relação entre O_x (O₃ + NO₂) e NO_x). O valor do intercepto refere-se ao O₃ de fundo (*background*), ou seja, aquele O₃ que não foi formado no local da amostragem e sim transportado. Segundo Menares *et al.* (2020) a concentração de O₃ escolhida na equação 6 deve

ser aquela abaixo do qual se supõe não haver formação secundária in situ (baixa atividade fotoquímica) e acima da qual o processo é favorecido (alta atividade fotoquímica).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostragens foram realizadas em cidades e períodos distintos, por isso os resultados de cada campanha também foram discutidos separadamente, e as conclusões principais destacadas no final.

4.1 BOTUCATU

4.1.1 Parâmetros meteorológicos

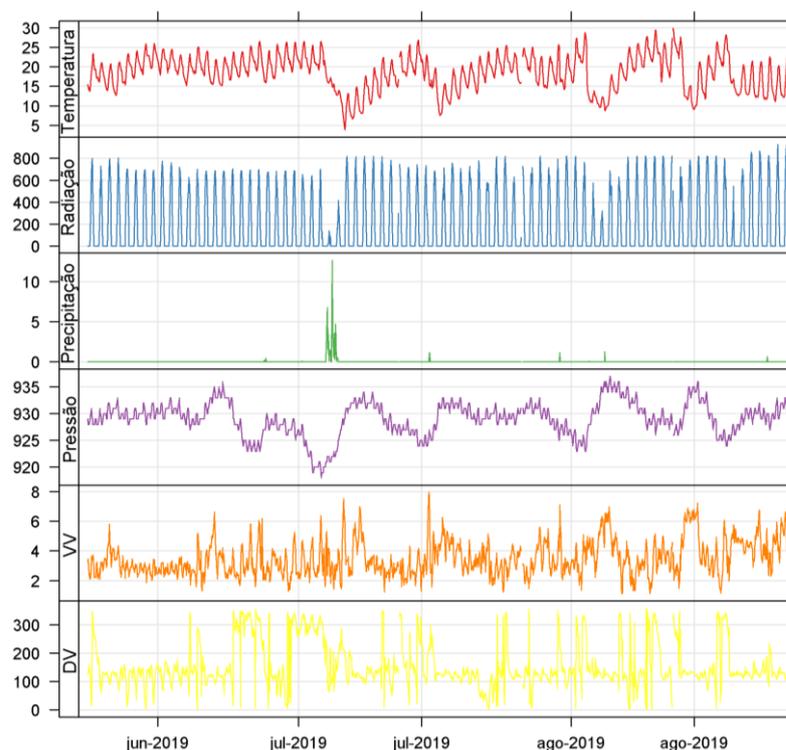
Os equipamentos meteorológicos funcionaram normalmente durante o período de amostragem que foi de 07/06/2019 a 25/08/2019, e a Tabela 5 contém a estatística descritiva das variáveis medidas e o percentual de dados válidos (% n).

Tabela 5 - Estatística descritiva dos dados horários para os parâmetros meteorológicos durante o período de estudo em Botucatu.

Parâmetros	% n	Média ± DP	Mínimo	Mediana	Máximo
Temperatura (°C)	100	18,6 ± 4,5	3,8	19	29,9
Radiação Solar (W m⁻²)	100	188,8 ± 271	0	0	929
Precipitação (mm)	100	0.04 ± 0,5	0	0	12,7
Pressão (hPa)	100	929 ± 3,2	918	929	937
Umidade Relativa (%)	100	42,4 ± 9,8	16,1	44,5	62,2
Velocidade do vento (m s⁻¹)	100	3,5 ± 1,2	1,1	3,2	7,9

A Figura 7 mostra o comportamento dos parâmetros meteorológicos para todo o período de amostragem (07/06/2019 a 25/08/2019). Foi possível observar quedas bruscas de temperatura em decorrência da entrada de sistemas frontais na região, que ocasionaram no aumento da nebulosidade e na diminuição da radiação solar.

Figura 7 - Série temporal dos parâmetros meteorológicos para a cidade de Botucatu.



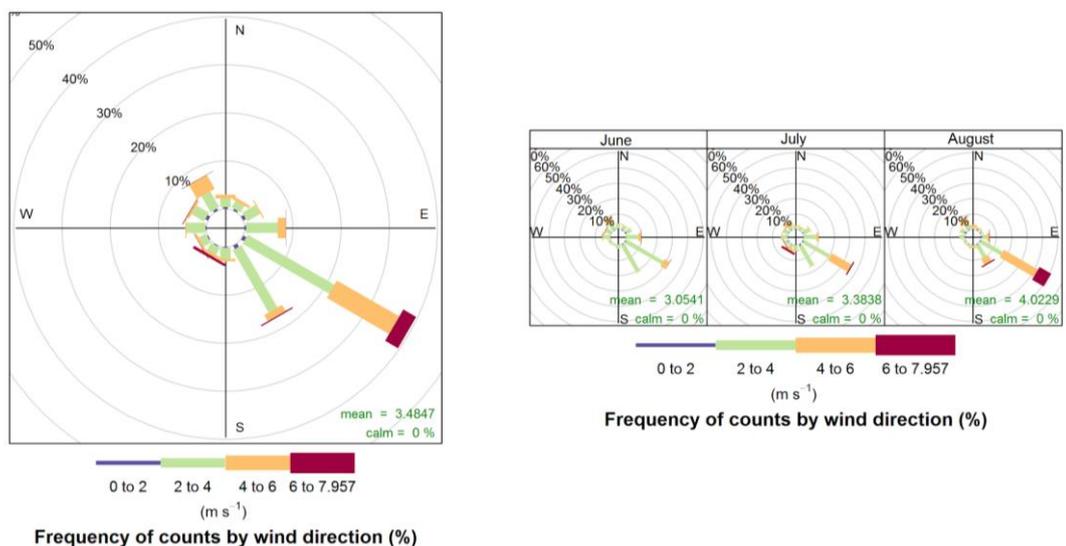
Nota: As variáveis de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), radiação solar (W m^{-2}), precipitação (mm), velocidade do vento (m s^{-1}) e direção do vento ($^{\circ}$) foram monitoradas entre 07/06/2019 e 25/08/2019.

Fonte: Própria autora.

A temperatura variou de $3,8^{\circ}\text{C}$ a $29,9^{\circ}\text{C}$ (média, $18,6 \pm 4,5^{\circ}\text{C}$). A radiação solar atingiu um valor máximo de 929 W m^{-2} . A precipitação ocorreu em nove dos oitenta dias de amostragem atingindo um acumulado de 62 mm, em apenas um dia (04/07), e de 85,4 mm para todo o período (Figura 7). A velocidade média do vento foi de $3,5 \pm 1,2 \text{ m s}^{-1}$ atingindo um máximo de 8 m s^{-1} . E a direção predominante do vento foi de sudeste (com 60 % da frequência) para todos os meses amostrados. Com ventos mais fortes vindo de noroeste e sudeste (Figura 8).

O relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo (CETESB, 2020), mostrou irregularidade na distribuição mensal de chuvas em 2019, o que favoreceu dias com condições meteorológicas desfavoráveis a dispersão dos poluentes (a maior dos últimos 5 anos). Além disso, segundo Squizzato et al., 2021 a precipitação para o período (2019) foi inferior à média (2002-2018) observada em uma estação meteorológica próxima, enquanto a temperatura se mostrou semelhante.

Figura 8 - Padrões de velocidade e direção do vento durante o período de amostragem na cidade de Botucatu.



Nota: Os círculos em cinza mostram a frequência percentual da direção e as barras coloridas indicam a velocidade do vento.

Fonte: Própria autora.

4.1.2 Parâmetros ambientais

A Tabela 6 contém a estatística descritiva (dado horário) dos poluentes gasosos e o percentual de dados válidos (% n). Todos os poluentes analisados apresentaram um percentual acima de 80 %.

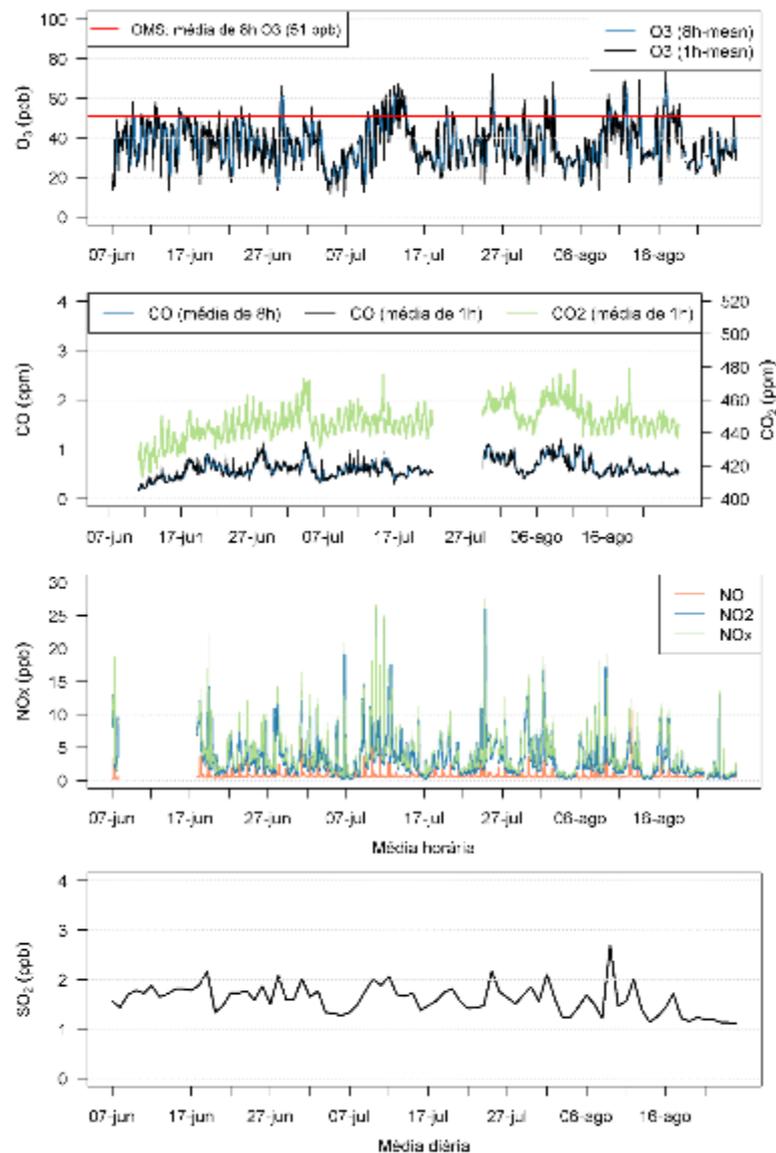
Tabela 6 - Estatística descritiva dos parâmetros ambientais gasosos durante o período de estudo na cidade de Botucatu.

Poluentes	% n	Média ± DP	Mínimo*	Mediana	Máximo
O₃ (ppb)	98,39	37,29 ± 11,06	10,12	36,73	73,50
CO (ppm)	85,99	0,62 ± 0,18	0,16	0,58	1,21
CO₂ (ppm)	85,99	446,8 ± 9,64	413,1	446,8	479,1
NO (ppb)	84,95	0,77 ± 0,71	0,10	0,60	10,61
NO₂ (ppb)	84,95	3,37 ± 3,06	0,11	2,37	26,12
NO_x (ppb)	84,95	3,92 ± 3,40	0,32	2,83	27,55
SO₂ (ppb)	98,44	1,60 ± 0,53	0,92	1,51	11,74

* Valores próximos ao limite de detecção

De modo geral as concentrações dos poluentes gasosos ficaram abaixo dos valores de referência, com base nas normas brasileiras de qualidade do ar (Resolução N° 491/2018 do CONAMA) e com as novas diretrizes da OMS de 2021. Considerando o valor do padrão vigente (PI-1) e o valor do padrão final (PF) do CONAMA, apenas o O_3 teve seus limites de concentrações ultrapassados. No presente trabalho, as discussões acerca da qualidade do ar serão referentes as novas diretrizes da OMS, tendo em vista que esses valores visam proteger a saúde da população. A Figura 9 mostra a série temporal dos poluentes gasosos, onde o O_3 foi o único poluente que apresentou altas concentrações (21 ultrapassagens).

Figura 9 - Séries temporais dos poluentes gasosos amostrados na cidade de Botucatu.



Nota: As concentrações são referentes as médias horárias para NO_x, CO, CO₂ e O₃, médias móveis de 8 h para CO e O₃ e médias diárias para SO₂.

Fonte: Própria autora.

Um estudo de revisão realizado na RMSP constatou uma tendência de aumento nas concentrações de O₃ entre os anos de 2006 e 2016 (ANDRADE *et al.*, 2017). Outro estudo mais recente desenvolvido pelo Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA), mostrou que as concentrações de O₃ permaneceram altas na maioria das estações da CETESB não apresentando melhora nos últimos 22 anos de análise (IEMA, 2022).

As concentrações de SO₂ e CO encontradas foram baixas para todo o período analisado. Estudos realizados na RMSP mostraram que a implementação de programas de controle de emissões veiculares nacionais (PROCONVE e PROALCOOL) que forçaram a melhoria na tecnologia empregada nos veículos e nos combustíveis resultaram na diminuição das concentrações desses poluentes ao longo dos anos (ANDRADE *et al.*, 2017; CARVALHO *et al.*, 2015). Há ainda a mudança de combustíveis usados nos processos industriais, com a mudança de óleo combustível para gás. Além disso, a estação ficou instalada em um local com baixo fluxo de veículos e outras possíveis fontes locais, resultando nas baixas concentrações encontradas. Com relação ao NO_x (NO + NO₂), as concentrações médias do período também foram baixas (Tabela 6), no entanto, foi possível observar alguns picos de concentração (Figura 9).

Já para o monitoramento de material particulado foram usados três tipos de equipamentos, o TEOM, o partisol e o tupiniquim. O TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*) utiliza um método de medição direta e contínua de massa a partir de uma microbalança oscilante, enquanto os outros dois equipamentos funcionam com a coleta de material particulado em membranas com amostragens de 24 h.

A correlação entre as concentrações medidas nos diferentes equipamentos utilizados na medição do material particulado foi boa ($r > 0,6$). Correlações mais baixas ($r < 0,6$) ocorreram apenas entre o material particulado fino (MP_{2,5}) e grosso (MP_{2,5-10}) (Figura S 1, Apêndice 1). A seguir são apresentados os dados de concentração do MP obtidos com os diferentes equipamentos.

- Determinação de concentração em massa com o TEOM na cidade de Botucatu

O TEOM amostrou por um período de 80 dias (entre 07/06/2019 e 25/08/2019), com sete dias de dados ausentes durante o mês de julho. A Tabela 7 apresenta a análise descritiva dos dados horários de material particulado e o percentual de dados válidos (% n). De forma geral, o percentual foi alto (acima de 70%), no entanto se for considerado um *threshold* de 75%

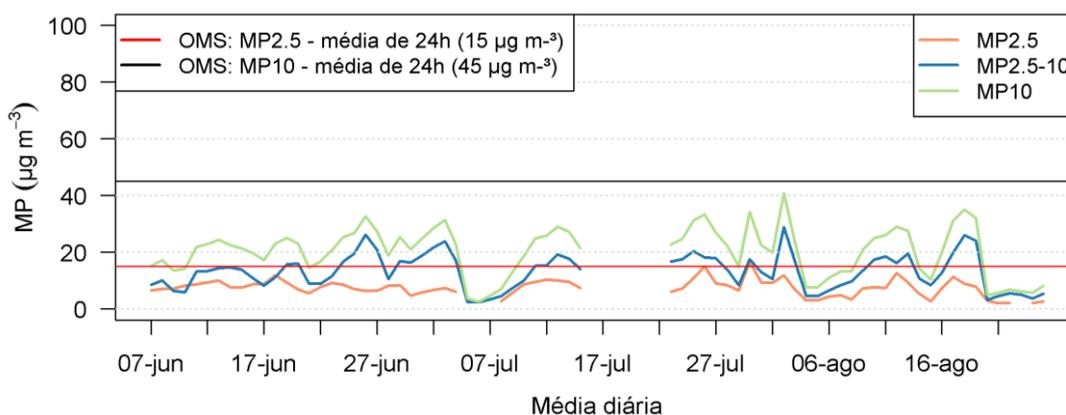
(pelo menos 75% dos dados devem estar disponíveis no dia para o valor médio ser calculado), a base de dados fica menor.

Tabela 7 - Estatística descritiva dos dados horários de material particulado obtidos pelo TEOM durante o período de estudo na cidade de Botucatu.

Poluentes	% n	Média ± DP	Mínimo	Mediana	Máximo
MP _{2,5}	71,61	7,76 ± 2,88	2,00	7,59	19,02
MP _{2,5-10}	80,73	13,35 ± 6,78	2,02	13,29	35,97
MP ₁₀	80,21	20,46 ± 9,18	2,02	21,35	49,81

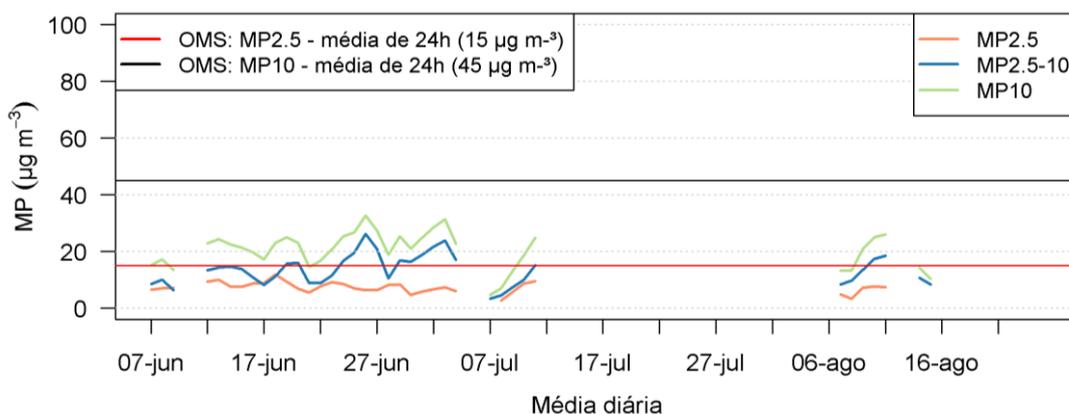
A Figura 10 e a Figura 11 mostram as concentrações diárias calculadas sem e com o *threshold*, respectivamente. Considerando os limites mais restritivos (OMS), as concentrações médias diárias de MP₁₀ não apresentaram ultrapassagens, enquanto o MP_{2,5} apresentou apenas um dia de ultrapassagem (Figura 10).

Figura 10 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Botucatu.



Fonte: Própria autora.

Figura 11 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Botucatu, considerando uma base de dados com representatividade de 75 % dos dados.



Fonte: Própria autora.

- Concentração de material particulado obtida com o Partisol e Tupiniquim na cidade de Botucatu

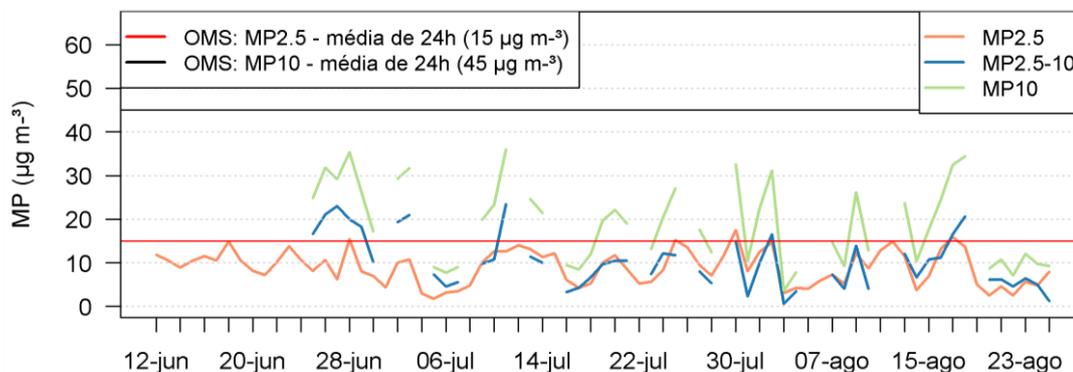
O partisol (MP_{2,5}) permaneceu em funcionamento por 75 dias (entre 12/06/2019 e 25/08/2019), e apenas um dia (29/06/2019) foi excluído da análise. Já o tupiniquim (MP_{2,5-10}) permaneceu ligado por 62 dias (entre 25/06/2019 e 25/08/2019), sendo que apenas 49 amostras foram utilizadas. Os dias excluídos foram aqueles em que o tempo de amostragem foi inferior a 16 horas (CETESB, 2019). A Tabela 8 contém a análise estatística descritiva das frações obtidas por ambos os equipamentos, sendo que o percentual de dados válidos (% n) também foi alto.

Tabela 8 - Percentual de dados válidos e estatística descritiva das concentrações diárias de material particulado obtidas pelos filtros durante o período de estudo na cidade de Botucatu.

Poluentes	% n	Média ± DP	Mínimo	Mediana	Máximo
MP _{2,5}	98,66	8,98 ± 3,9	1,75	8,91	17,54
MP _{2,5-10}	79,03	10,34 ± 6,0	0,56	9,99	23,43
MP ₁₀	79,03	18,98 ± 9,2	3,62	19,00	36,05

A Figura 12 mostra as médias diárias para o particulado amostrado nos filtros. As concentrações referentes ao MP_{2,5} e MP₁₀ foram baixas para todo o período e não ultrapassaram o limite padrão diário recomendado pelas diretrizes nacionais. Quando considerada as diretrizes disponibilizadas pela OMS em 2021, apenas o particulado fino apresentou ultrapassagens (4 no total).

Figura 12 - Série temporal para as frações de material particulado ($MP_{2,5}$, $MP_{2,5-10}$, MP_{10}) durante a amostragem na cidade de Botucatu.



Nota: A linha vermelha se refere ao limite estabelecido pela OMS (2021) para $MP_{2,5}$ ($15 \mu\text{g m}^{-3}$) e a preta para MP_{10} ($45 \mu\text{g m}^{-3}$).

Fonte: Própria autora.

Alguns pontos importantes observados na cidade de Botucatu para o material particulado foram as concentrações baixas e a baixa variabilidade nos dados, em ambas as análises, mesmo em um período mais seco, e com baixo volume de precipitação em grande parte do tempo, como mostrado no tópico 4.1.1 Parâmetros meteorológicos. Além disso, o TEOM apresentou concentrações médias de $MP_{2,5}$ relativamente menores que as encontradas nos filtros e maiores para as frações de MP_{10} e $MP_{2,5-10}$.

Baixas concentrações são esperadas em áreas rurais ou em áreas mais afastadas de fontes locais, como em um estudo realizado em Iowa, nos Estados Unidos, onde foram observadas concentrações médias anuais de $MP_{2,5}$ entre $8,4 \mu\text{g m}^{-3}$ e $10,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (áreas rurais) (KUNDU; STONE, 2015).

Já em um estudo realizado no interior do estado de São Paulo, na cidade de São José do Rio Preto, os valores médios para $MP_{2,5}$ ($10,9 \mu\text{g m}^{-3}$) e MP_{10} ($24,5 \mu\text{g m}^{-3}$) ficaram próximos aos valores médios observados em Botucatu, para condições atmosféricas mais instáveis (FRANZIN *et al.*, 2019). O fato da estação estar inserida na área urbana e perto de rodovias importantes, explicou os valores próximos à Botucatu mesmo em uma atmosfera desfavorável ao acúmulo de partículas.

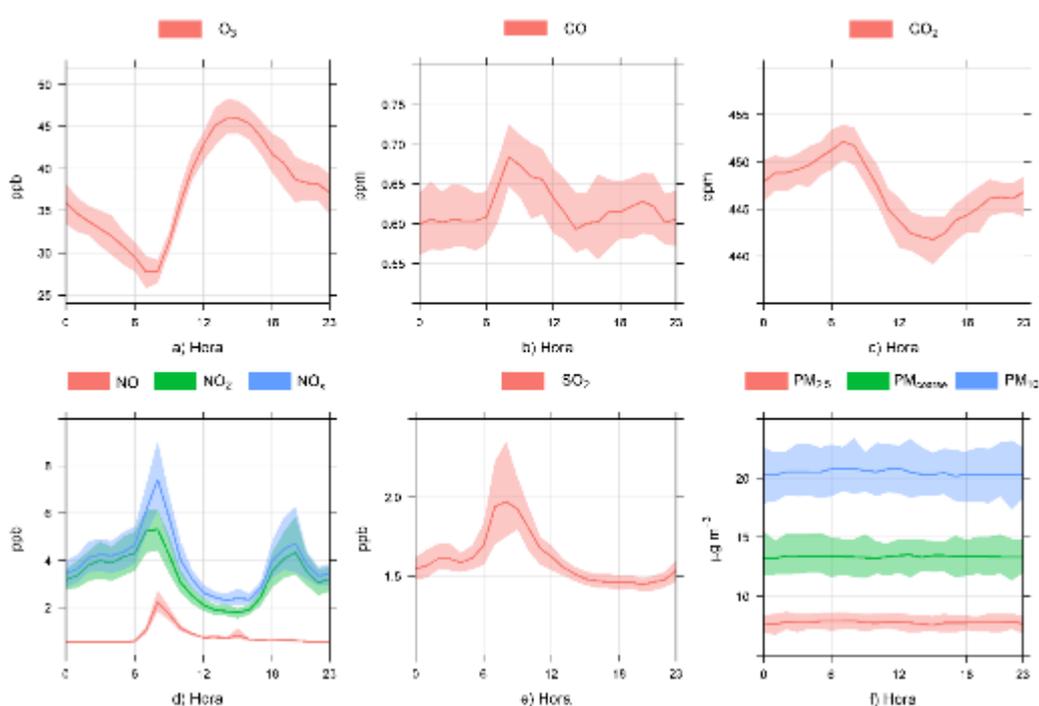
Segundo o relatório apresentado pelo IEMA (2022), foi observado nos últimos 22 anos (2000 a 2021), uma leve redução nas concentrações médias anuais de material particulado ($MP_{2,5}$ e MP_{10}) nas estações de monitoramento da CETESB, no entanto continuam acima dos limites aceitáveis para a saúde da população segundo as diretrizes da OMS.

4.1.3 Perfil diário dos poluentes amostrados

A Figura 13 traz a média horária dos poluentes. As concentrações de O₃ foram altas durante o dia, com um pico médio de $45,9 \pm 9,0$ ppb às 15 h. O O₃ continuou alto durante a noite, atingindo uma concentração mínima de $27,7 \pm 8,6$ ppb às 07 h (Figura 13a). O CO apresentou um leve pico às 08 h da manhã de $0,6 \pm 0,2$ ppm (Figura 13b). O CO₂ apresentou uma tendência de queda nas concentrações após seu pico da manhã (7 h) de $452,1 \pm 9,5$ ppm, e só voltou a aumentar após atingir concentrações mínimas de $441,8 \pm 9,5$ ppm às 15h da tarde (Figura 13c).

O NO_x (NO₂ + NO) apresentou dois picos (Figura 13d). Os picos médios de NO foram de $2,2 \pm 2,1$ ppb (08 h) e $0,8 \pm 1,2$ ppb (15 h), enquanto os de NO₂ foram $5,3 \pm 4,0$ ppb (08 h) e $4,3 \pm 5,1$ ppb (20 h). O SO₂ apresentou um aumento nas concentrações entre 07 h e 09 h, quando atingiu seu máximo, com uma concentração média de $1,9 \pm 1,1$ ppb (Figura 13e). O MP_{2,5}, MP_{2,5-10} e MP₁₀ não apresentaram picos significativos, e seus perfis diários foram mais homogêneos (Figura 13f).

Figura 13 - Variação nas concentrações horárias da cidade de Botucatu para: a) O₃; b) CO; c) CO₂; d) NO_x (NO₂ + NO); e) SO₂ e f) MP (MP_{2,5}, MP_{2,5-10} e MP₁₀).



Nota: As linhas contínuas indicam as médias horárias e as áreas sombreadas indicam os intervalos de confiança de 95%.

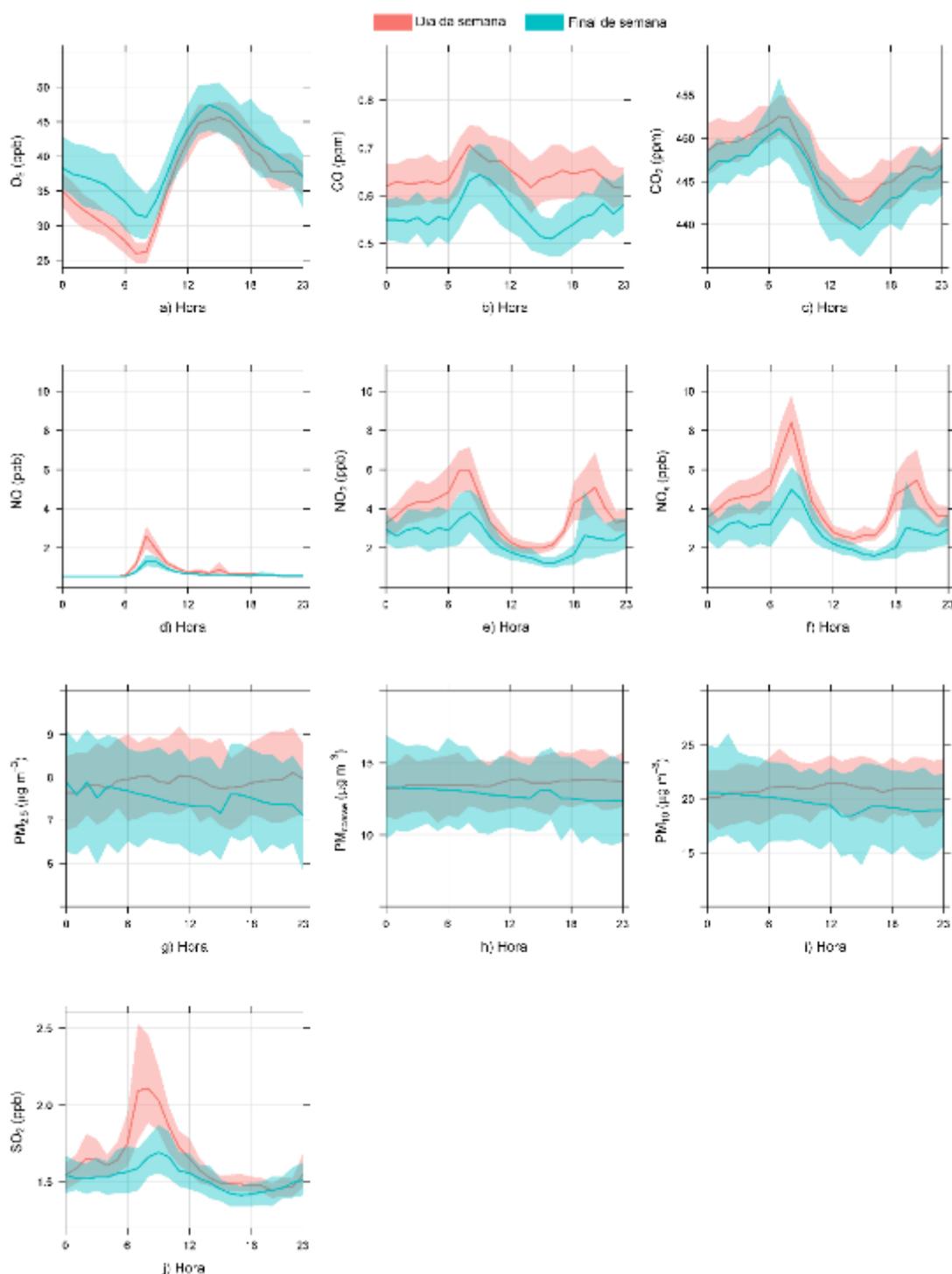
Fonte: Própria autora.

O CO, NO e SO₂ apresentaram um leve aumento nas concentrações no período da manhã, enquanto no período da tarde o pico foi mais significativo para o NO₂ e NO_x. O aumento das concentrações desses poluentes em horários de maior circulação de veículos sugere influência dessa fonte na região, podendo ser algo mais local ou de transporte de outras regiões. O O₃, por sua vez, apresentou altas concentrações no período noturno. Para entender o comportamento do O₃ e dos outros poluentes na estação, a Figura 14 traz os perfis de concentrações durante a semana e aos finais de semana.

O CO, NO_x (NO e NO₂) e SO₂ apresentaram menores concentrações aos finais de semana quando comparadas com os dias de semana, e apesar da amostragem ter ocorrido em uma região mais periférica, a redução nas concentrações foram associadas a diminuição do fluxo de veículos. Já o O₃, CO₂, MP_{2,5}, MP_{2,5-10} e MP₁₀ mantiveram o comportamento similar para ambos os períodos.

Alguns estudos mostram que a RMSP segue um regime COV limitante, ou seja, para que ocorra redução do O₃ é necessária a diminuição nas concentrações de COVs (ALVIM *et al.*, 2011, 2018; ORLANDO *et al.*, 2010). Além disso, nesse regime (COV limitante), reduções nas concentrações de NO_x aos finais de semana levam ao aumento das concentrações de O₃ (JÚNIOR; OLIVEIRA; ANDRADE, 2009). Em Botucatu nenhum desses efeitos foi observado, ou seja, sugere-se que o regime na estação não seja o mesmo que o observado para a RMSP, e que o ozônio tenha sua origem do transporte regional.

Figura 14 - Variação nas concentrações médias horárias em dias da semana e finais de semana na cidade de Botucatu para: a) O₃; b) CO; c) CO₂; d) NO; e) NO₂; f) NO_x; g) MP_{2,5}; h) MP_{2,5-10}; i) MP₁₀ e j) SO₂.



Nota: As linhas contínuas indicam as médias horárias e as áreas sombreadas indicam os intervalos de confiança de 95%.

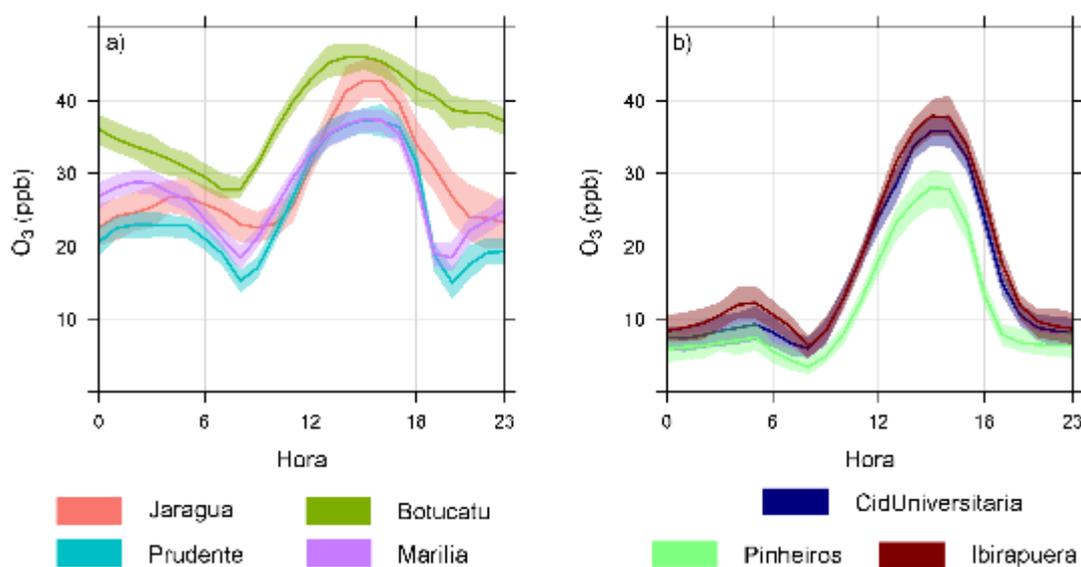
Fonte: Própria autora.

Analisando ainda o perfil diurno do O_3 foram observados comportamentos similares para estações próximas a cidade de Botucatu (Figura 15a), ou seja, foram identificados picos mais prolongados e uma linha de base noturna mais elevada quando comparada com as estações da RMS (Figura 15b). Na Figura S 2 (Apêndice 1) é possível observar que para as estações

Pinheiros e Ibirapuera, estações mais centrais, impactadas pela emissão veicular, predominaram o regime COV limitante, pois as reduções de NO₂ aos finais de semana resultaram em um aumento do O₃.

Em um regime NO_x limitante a diminuição nas concentrações de NO_x aos finais de semana levariam a uma redução no O₃, porém esse comportamento também não foi observado na cidade de Botucatu. Um estudo realizado no interior do Estado de São Paulo, na cidade de Araraquara, não encontrou diferenças significativas nas concentrações de O₃ para um aumento de COVs, o que sugere à região um regime NO_x limitante (FRANCISCO *et al.*, 2016). Com relação ao Pico do Jaraguá, que é considerada uma estação de *background*, utilizada para identificar transporte de poluentes, apresentou um comportamento semelhante ao da cidade de Botucatu (Figura S 2; Figura 15a). A partir das análises feitas, e considerando que o regime químico muda para intermediário ou NO_x limitante em áreas suburbanas (WANG *et al.*, 2020), sugere-se que a produção local de O₃ é limitada pelo NO_x e que a maior parte do O₃ medido na cidade de Botucatu seja de transporte regional.

Figura 15 - Comparação do perfil do ciclo diurno entre as estações monitoradas pela CETESB e a estação de Botucatu para: a) interior do Estado de São Paulo; b) RMSP.



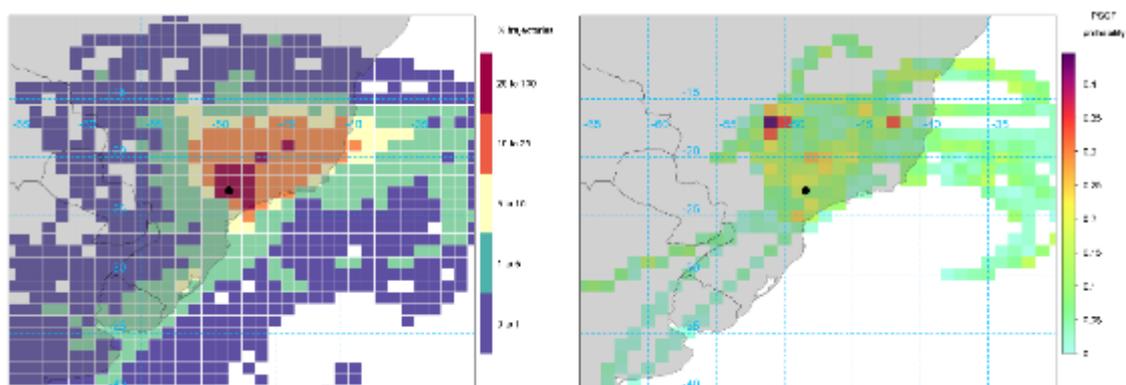
Nota: Exceção para a estação do Pico do Jaraguá (estação de *background*).

Fonte: Própria autora.

4.1.4 Análises das massas de ar

A Figura 16 mostra a frequência das trajetórias (esquerda) e as áreas potenciais de fontes para altas concentrações de O₃ (direita), considerando todo o período amostrado. Com relação às trajetórias, a maioria das massas de ar foi proveniente dos setores norte, nordeste e sudeste. Já com relação às análises de O₃, foi possível observar que as concentrações mais altas (acima do percentil 90) ocorreram principalmente da direção noroeste. Outra fonte a nordeste também foi observada com uma probabilidade menor.

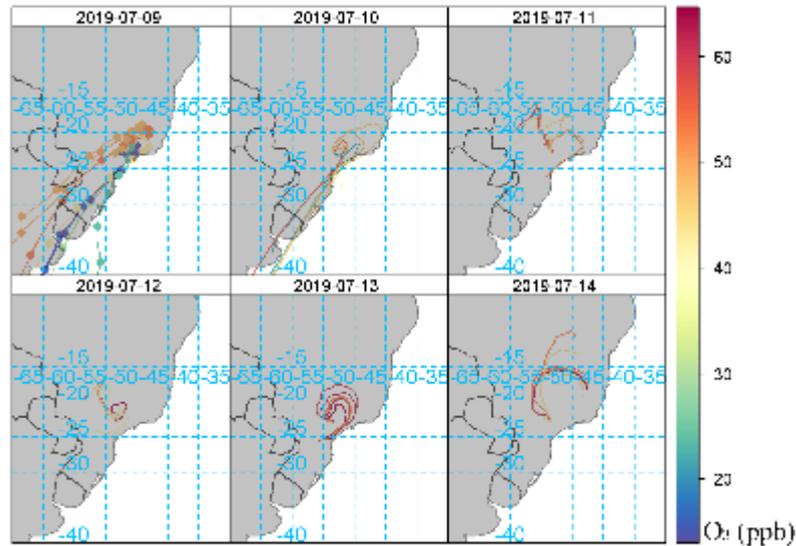
Figura 16 - Frequência de retro-trajetórias que chegaram à cidade de Botucatu (esquerda), e a probabilidade para altas concentrações (acima do percentil 90) de O₃ (direita), para todo o período amostrado.



Fonte: Própria autora.

O período em que as concentrações de O₃ aumentaram e ultrapassaram os limites de qualidade do ar (média móvel de 8 h: 51 ppb) por um tempo mais prolongado ocorreram entre 09 e 14 de julho de 2019. A Figura 17 mostra as retro-trajetórias para cada dia, sendo que as trajetórias ocorreram principalmente de nordeste e noroeste com concentrações mais elevadas quando vindas destes setores. Os dias 13/07 e 14/07 atingiram as maiores concentrações, sendo que as trajetórias das massas de ar passaram por áreas de queima de biomassa (Figura S 3).

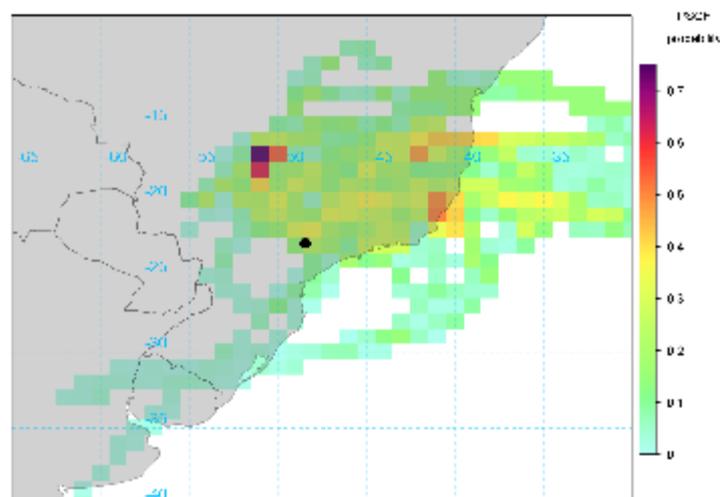
Figura 17 - Retro-trajetórias para as concentrações médias de O₃ durante os dias 09/07 a 14/07 de 2019 na estação de Botucatu.



Fonte: Própria autora.

Com relação aos dados de material particulado foi considerado um percentil de 75, pois durante a amostragem não houve picos de concentrações significativos. A Figura 18 mostra que para concentrações mais altas de $MP_{2,5}$ as principais fontes ocorreram à noroeste de Botucatu, assim como o observado para o O_3 . Para CO , CO_2 , NO_x e SO_2 , as concentrações acima de 75 percentil ocorreram principalmente de noroeste, no entanto para NO_x e SO_2 a probabilidade também foi alta para massas de ar de leste (Figura S 4, Apêndice 1).

Figura 18 - Probabilidade para concentrações acima de percentil 75 de $MP_{2,5}$ ($9,3 \mu g m^{-3}$), para todo o período amostrado na cidade de Botucatu.



Fonte: Própria autora.

Apesar da frequência de trajetórias ter sido maior a norte, nordeste e sudeste do local de amostragem, foi possível observar que a probabilidade de massas de ar com concentrações

mais altas chegarem ao local foi maior a noroeste para a maioria dos poluentes, e isso provavelmente ocorreu devido a queima de biomassa no centro-oeste do Brasil durante a estação seca. No período de junho a agosto o estado com maior número de focos de queimada foi Mato Grosso com 12.507 focos (INPE, 2022).

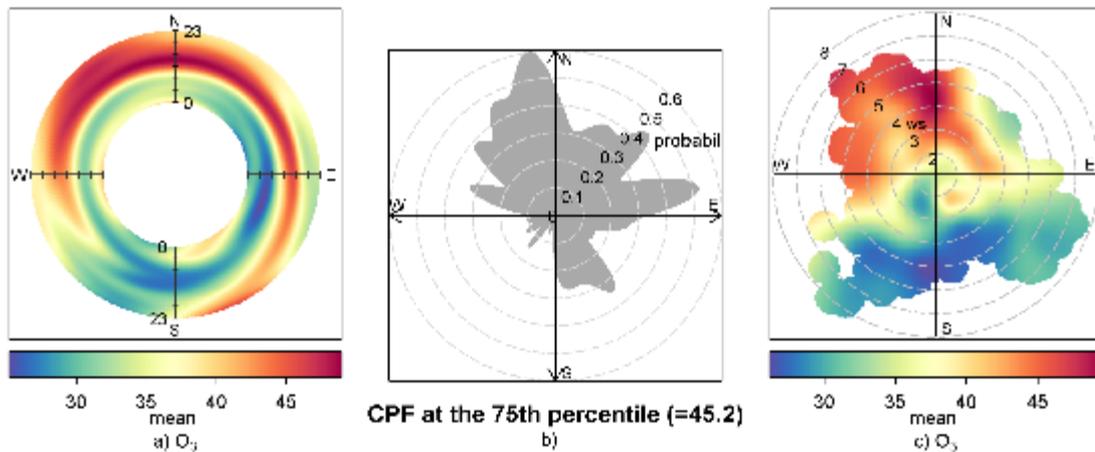
4.1.4.1 Impacto do transporte de longa distância nas concentrações

Para analisar as parcelas de ar que chegaram à cidade de Botucatu, durante o período de amostragem, foram utilizadas as funções estabelecidas no pacote *openair*: *pollutionRose*, *percentileRose*, *polarPlot* e *polarAnnulus*. Estas funções foram melhor explicadas na seção 3.7.1 Funções do *openair*.

A Figura 19a mostra que as maiores concentrações de O₃ (> 40 ppb) ocorreram principalmente nas direções noroeste, nordeste e sudeste. No setor noroeste é possível observar altas concentrações (> 45 ppb) durante o dia e à noite, entre 8 h e 23 h. Já a nordeste as concentrações foram mais altas durante o período da tarde (> 45 ppb), entre 12 h e 16 h. A sudeste as concentrações foram um pouco mais baixas que nos outros dois setores, com concentrações próximas a 40 ppb durante o final da tarde e início da madrugada (entre 16 h e 04 h).

A Figura 19b mostra que a probabilidade de concentrações acima de 45,2 ppb (percentil 75) chegarem à estação foi maior principalmente com ventos de noroeste. Enquanto a Figura 19c indicou altas concentrações de O₃ para parcelas de ar que chegavam de noroeste para ventos de até 7 m s⁻¹. As concentrações de O₃ mais altas, principalmente a noroeste da estação, associadas a ventos mais fortes (> 4 m s⁻¹) são um indicativo do transporte regional do O₃ de áreas de queimadas (florestas e cana-de-açúcar). O O₃ também é formado localmente, como observado na Figura 19c, onde concentrações significativas (~ 38 ppb) foram associadas com ventos fracos (< 2 m s⁻¹).

Figura 19 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de O₃ na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de O₃. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de O₃ acima de 75 percentil (45,2 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de O₃.

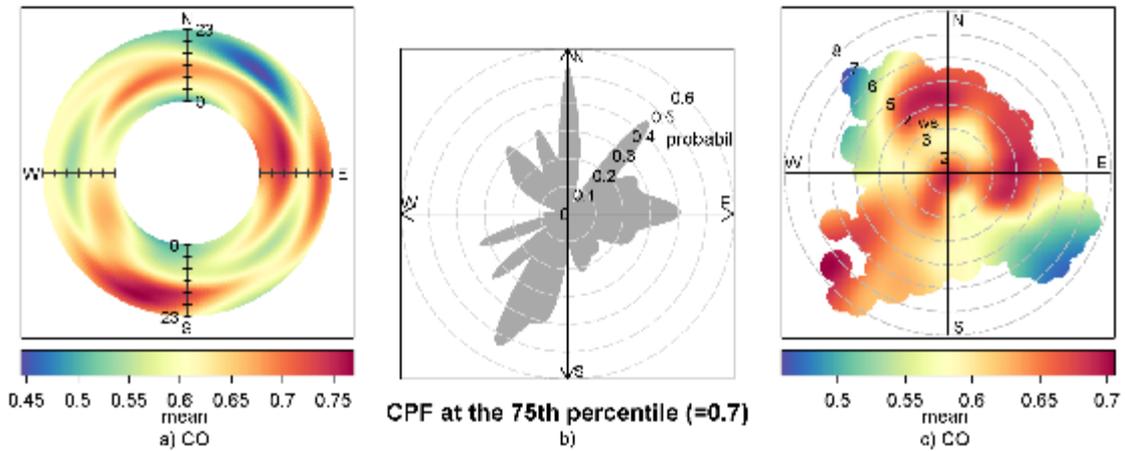


Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2021).

A Figura 20a referente ao CO mostra que concentrações acima de 0,7 ppm ocorreram em todas as direções, mas em diferentes momentos do dia. Concentrações acima de 0,75 ppm foram observadas durante todo o dia (entre 0 h e 23 h) no setor leste, até as 12 h no setor nordeste e após as 12 h no setor sudoeste. Já os setores sudeste e noroeste apresentaram concentrações abaixo de 0,6 ppm em alguns períodos do dia.

A Figura 20b mostra que a probabilidade de concentrações acima de 0,7 ppm chegarem à estação também ocorreu em praticamente todas as direções, com menor probabilidade nas direções noroeste e sudeste. A Figura 20c mostra que as concentrações de CO acima de 0,7 ppm ocorreram de sudoeste para velocidades de vento de até 8 m s^{-1} . Ventos de leste, nordeste e noroeste também apresentaram concentrações acima de 0,7 ppm para velocidades em torno de 5 m s^{-1} . Os ventos mais fortes observados de leste, nordeste, noroeste e sudoeste podem indicar transporte desse poluente para a estação. Além disso, fontes locais também contribuíram, pois, concentrações acima de 0,7 ppm também foram identificadas para baixas velocidades de vento ($< 2 \text{ m s}^{-1}$).

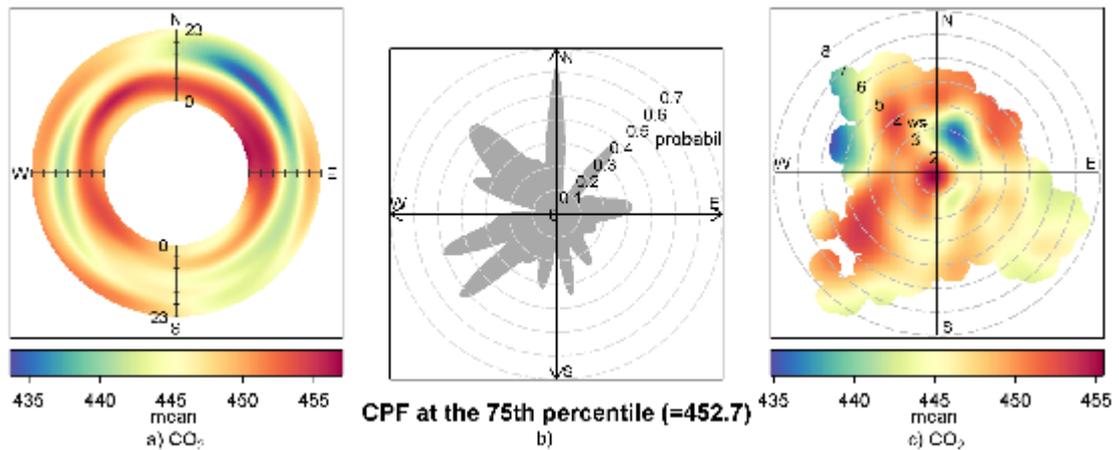
Figura 20 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de CO na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de CO. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO acima de 75 percentil (0,7 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO.



Fonte: Própria autora.

As concentrações do CO₂ foram mais altas (~ 450 ppm) durante o período da manhã (entre 0 h e 10 h) para todas as direções. Durante a noite as concentrações voltaram a aumentar principalmente nos setores noroeste, sudoeste e leste após as 17 h (Figura 21a). A Figura 21b mostra que a probabilidade de concentrações acima de 452,7 ppm chegarem à estação ocorreu nos setores noroeste e sudoeste, principalmente por apresentarem altas concentrações durante quase todo o dia. A Figura 21c reforçou os resultados observados, onde as maiores concentrações ocorreram com ventos de noroeste (queima de biomassa) e sudoeste (área urbana), e quando combinados com dados de velocidade do vento foi possível perceber que o CO₂ medido na estação apresentou contribuição de emissões locais e de transporte (entre 0 m s⁻¹ e 7 m s⁻¹).

Figura 21 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de CO₂ na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de CO₂. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO₂ acima de 75 percentil (452,7 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO₂.



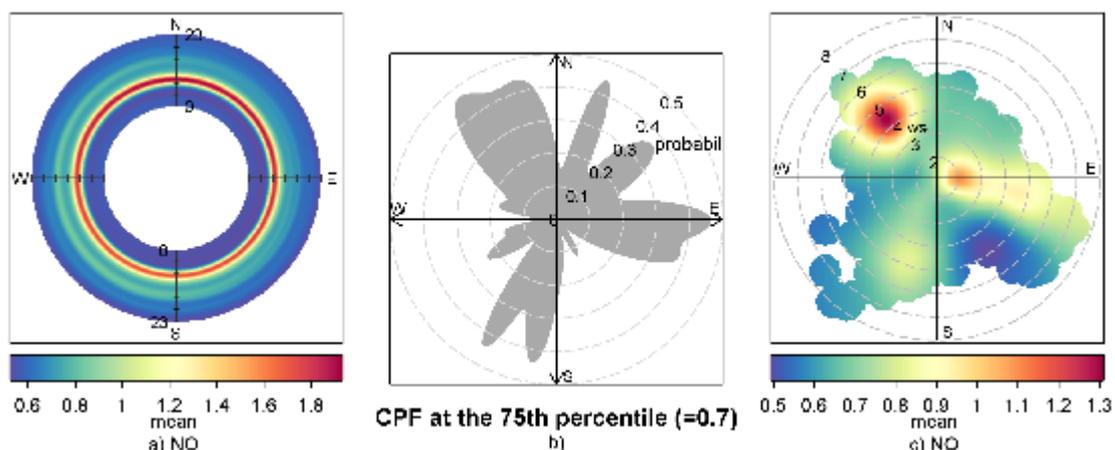
Fonte: Própria autora.

A Figura 22a mostra um comportamento de NO similar em todas as direções, associado principalmente às emissões veiculares. Concentrações de NO abaixo de 0,8 ppb foram observadas ao longo de todo o dia, e só aumentaram ($> 1,8$ ppb) com o aumento da circulação de veículos (entre 08 h e 12 h). A

Figura 22b mostra que a probabilidade de concentrações acima de 0,7 ppb (percentil 75, e praticamente o limite de detecção) ocorrer foi alta em praticamente todas as direções, porém há uma probabilidade maior no setor noroeste, e que pode ser melhor observado na Figura 22c.

Na Figura 22c, parcelas de ar com concentrações acima de 1,1 ppb ocorreram com ventos de noroeste para velocidade de vento de aproximadamente 5 m s^{-1} . Ventos de leste/sudeste também contribuíram com concentrações acima de 0,9 ppb para todas as velocidades de vento. O NO reage rapidamente na atmosfera, sendo assim, sua contribuição pode ser considerada como local. No entanto, o transporte do NO de áreas próximas pode ocorrer, como mostrado na Figura 22c para ventos acima de 5 m s^{-1} .

Figura 22 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de NO na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de NO. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO acima de 75 percentil (0,7 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO.



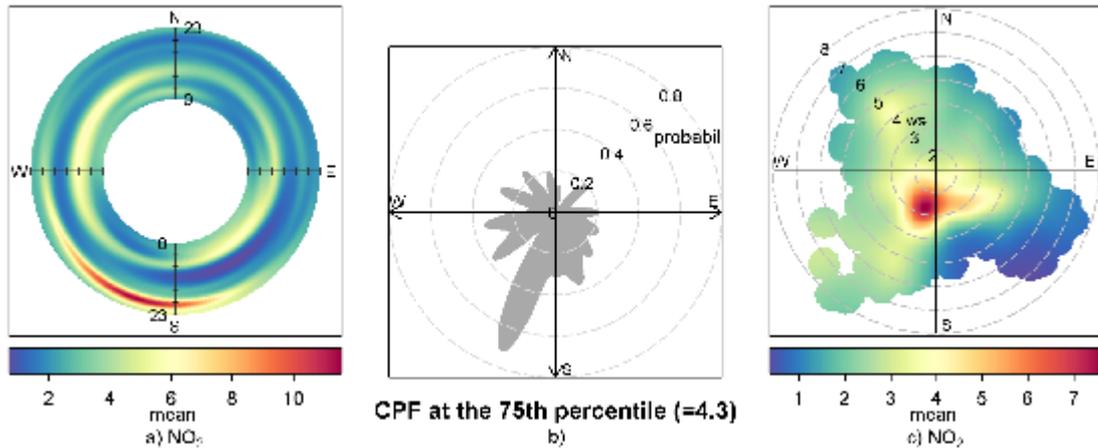
Fonte: Própria autora.

O NO_2 apresentou um comportamento diferente do observado para o NO . Além disso, as concentrações de NO_2 , apesar de baixas, foram maiores que as de NO com uma contribuição acima de 10 ppb do setor sudoeste/sul durante o período noturno (após as 20h) (Figura 23a). Na Figura 23b reafirmou-se que a probabilidade de concentrações acima de 4,3 ppb (> percentil 75) ocorrerem foi maior com ventos de sudoeste.

Em uma campanha realizada na área rural de Noroeste, uma província da África do Sul, Ngoasheng *et al.* (2021) também observaram baixas concentrações de NO_2 , e os valores referentes ao percentil 75 variaram entre 1,7 ppb e 7,6 ppb nas nove estações medidas. Outro estudo realizado em áreas remotas na África apresentou concentrações médias anuais de NO_2 ainda mais baixas com variações entre as estações de 0,7 ppb a 2,5 ppb (ADON *et al.*, 2010).

Figura 23c mostra que concentrações acima de 5 ppb ocorreram principalmente com parcelas de ar vindas de sudoeste para velocidades do vento mais baixas ($< 3 \text{ m s}^{-1}$). As concentrações de NO_2 maiores que 8 ppb observadas durante o período noturno, principalmente a sudoeste da estação, está associada a ventos mais fracos ($< 3 \text{ m s}^{-1}$) podendo ser um indicativo de um transporte mais próximo, como da cidade de Botucatu. O comportamento do NO_x foi muito parecido com o do NO_2 e por isso foi inserido no Apêndice 1 (Figura S 5).

Figura 23 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de NO_2 na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de NO_2 . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_2 acima de 75 percentil (4,3 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO_2 .

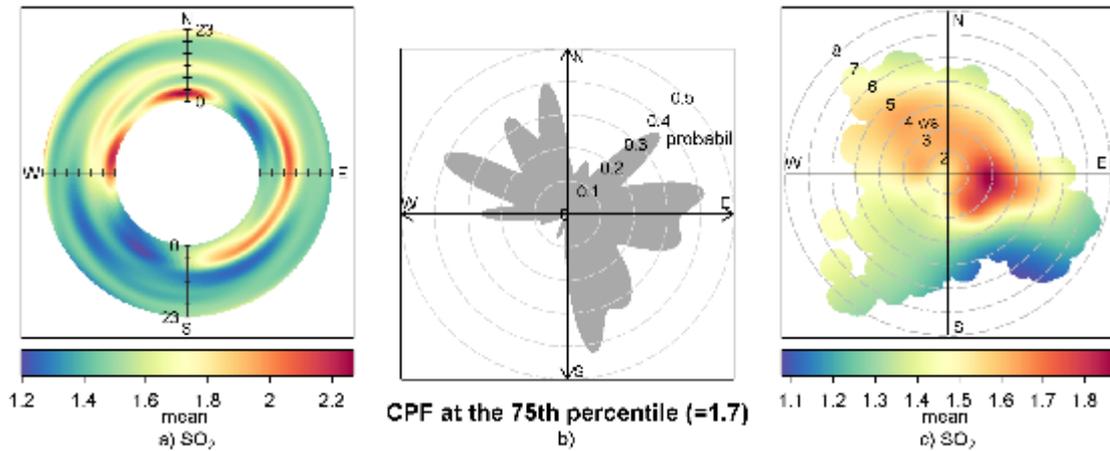


Fonte: Própria autora.

A Figura 24a mostra concentrações de SO_2 acima de 2 ppb a noroeste, nordeste e sudeste. A noroeste da estação, as concentrações acima de 2 ppb ocorreram durante a madrugada entre 0 h e 4 h. A nordeste ocorreram entre 8 h e 12 h, enquanto que em sudeste foi entre 4 h e 12 h, aproximadamente. A Figura 24b mostra que a probabilidade de concentrações acima de 1,7 ppb (percentil 75) ocorrerem foi maior para noroeste e sudeste. Na Figura 24c foi possível perceber concentrações ($\sim 1,6$ ppb) de noroeste para quaisquer velocidades de vento, no entanto ventos de sudeste trouxeram concentrações acima de 1,8 ppb para ventos entre 2 m s^{-1} e 4 m s^{-1} .

Baixas concentrações de poluentes primários são esperadas quando medidas em áreas afastadas de suas principais fontes emissoras (fontes industriais ou veiculares). Ngoasheng *et al.* (2021) também observaram baixas concentrações de SO_2 , sendo que os valores para o percentil 75 variaram entre 0,52 ppb e 3,25 ppb.

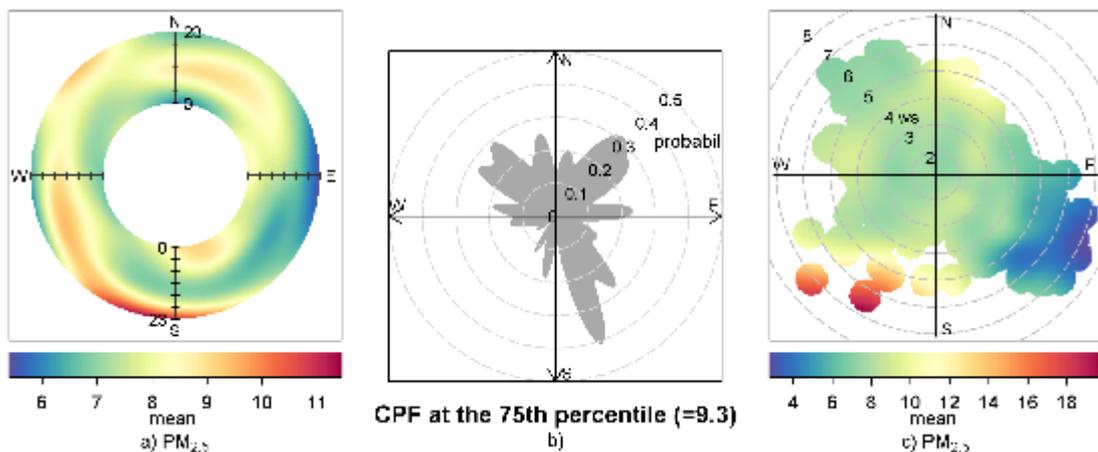
Figura 24 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de SO_2 na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de SO_2 . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de SO_2 acima de 75 percentil (1,7 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de SO_2 .



Fonte: Própria autora.

A Figura 25a mostra que concentrações mais altas de $MP_{2.5}$ ($> 10 \mu g m^{-3}$) ocorreram de sudoeste/sudeste ao final do dia (após as 20h). Concentrações entre $9 \mu g m^{-3}$ e $10 \mu g m^{-3}$ foram observadas entre 0 h e 8 h de sudeste, entre 8 h e 16 h de nordeste e após as 16h de noroeste. A Figura 25b mostra que a probabilidade de concentrações acima de $9,3 \mu g m^{-3}$ ocorrerem foi menor em sudoeste mesmo apresentando concentrações mais elevadas nessa direção. A Figura 25c também mostrou concentrações mais elevadas ($> 16 \mu g m^{-3}$) com ventos de sudoeste para velocidade do vento acima de $5 m s^{-1}$. Apesar das maiores concentrações aparecerem de sudoeste, a frequência com que esses eventos ocorrem são muito baixas e por isso a probabilidade nesse setor ($< 20 \%$) foi menor que nos outros.

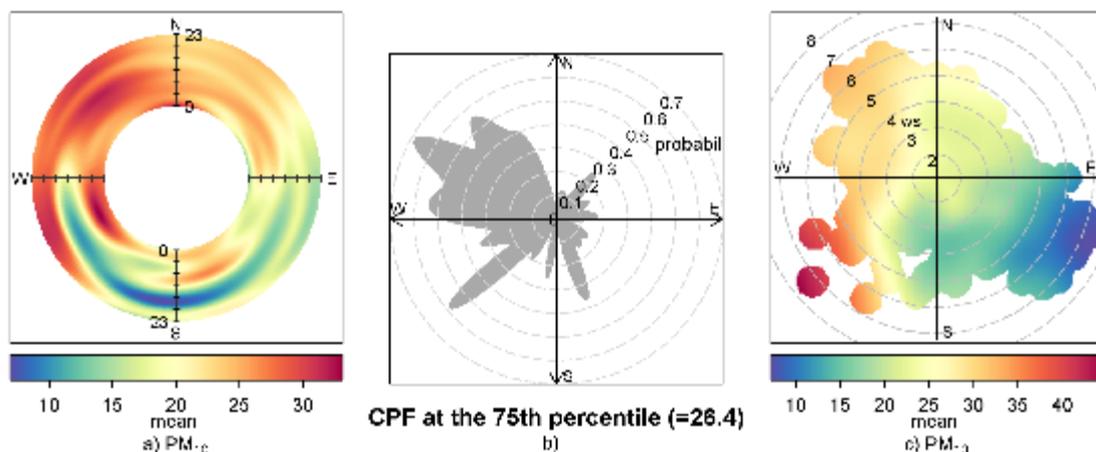
Figura 25 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de $MP_{2.5}$ na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de $MP_{2.5}$. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de $MP_{2.5}$ acima de 75 percentil ($9,3 \mu g m^{-3}$). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de $MP_{2.5}$.



Fonte: Própria autora.

O MP_{10} apresentou concentrações mais altas ($> 25 \mu\text{g m}^{-3}$) nas direções noroeste, nordeste e sudoeste (Figura 26a). De nordeste e noroeste as concentrações se mantiveram em $25 \mu\text{g m}^{-3}$ e $30 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, ao longo de todo o dia. A sudoeste as concentrações foram maiores ($> 30 \mu\text{g m}^{-3}$) no início da manhã (entre 0 h e 8 h) e final do dia (após as 17 h). A Figura 26b mostra que a probabilidade de concentrações acima de $26,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (percentil 75) ocorrerem é principalmente de noroeste, porém a uma probabilidade pequena, porém significativa de sudoeste. A Figura 26c confirmou os resultados já observados com contribuições de parcelas de noroeste para velocidade do vento acima de 2 m s^{-1} e de sudoeste para velocidade de 7 m s^{-1} . O comportamento do $MP_{2,5-10}$ foi muito parecido com o do MP_{10} e por isso foi inserido no Apêndice 1 (Figura S 6).

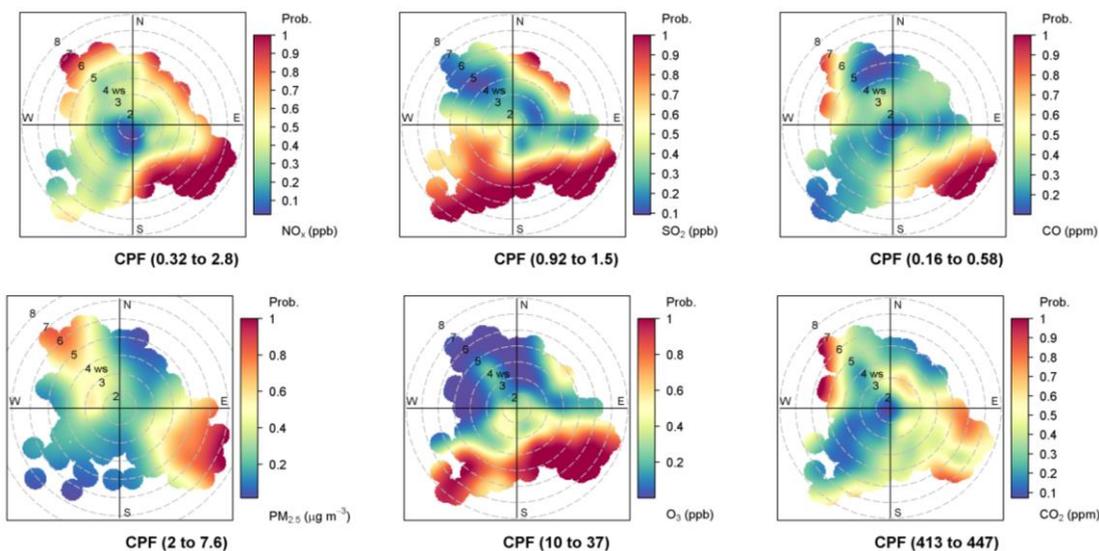
Figura 26 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de MP_{10} na cidade de Botucatu. a) Gráfico *polar annulus* com as concentrações médias horárias de MP_{10} . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de MP_{10} acima de 75 percentil ($26,4 \mu\text{g m}^{-3}$). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de MP_{10} .



Fonte: Própria autora.

Para elucidar a contribuição de cada região de acordo com o poluente, a Figura 27 e a Figura 28 contêm os gráficos de CPF para baixo percentil (0-50) e alto percentil (75-100), respectivamente. A Figura 27 mostra que concentrações mais baixas tiveram contribuição dos quadrantes de sudeste (RMSP) e/ou sudoeste (Botucatu) para todos os poluentes, sendo que contribuições de noroeste (queima de biomassa) também foram observadas para NO_x , CO , $MP_{2,5}$ e CO_2 . Os resultados para NO , NO_2 , $MP_{2,5-10}$ e MP_{10} , observados na Figura S 7 (Apêndice 1), apresentaram um comportamento similar ao discutido no NO_x e $MP_{2,5}$.

Figura 27 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x , SO_2 , CO , $\text{MP}_{2,5}$, O_3 e CO_2 para intervalos percentis mais baixos (0-50) em Botucatu.

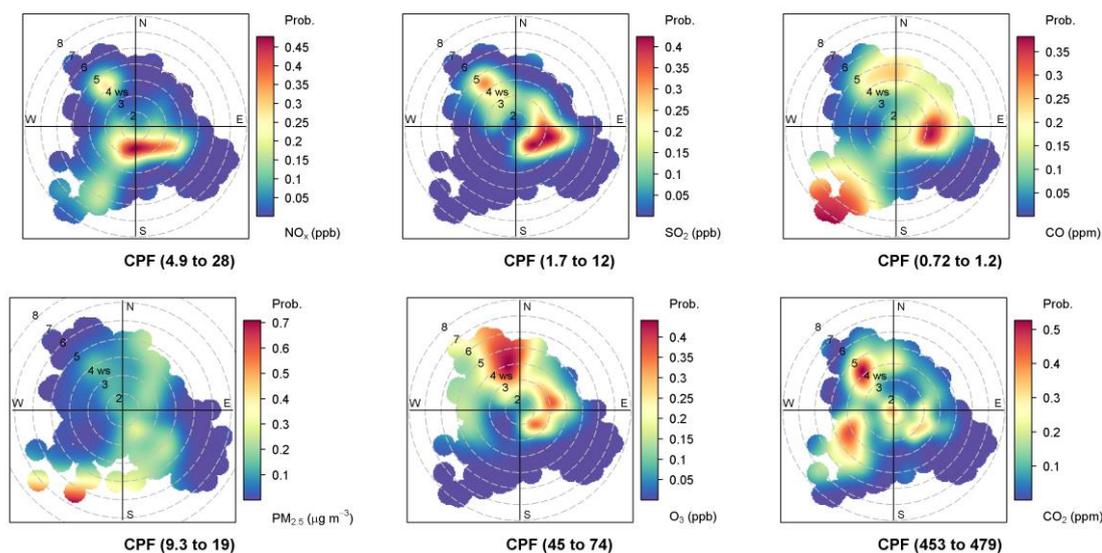


Nota: Os círculos em cinza indicam os valores de velocidade do vento (2-8 m s^{-1}).

Fonte: Própria autora.

A Figura 28 mostra que concentrações mais altas parecem ter contribuições de fontes pontuais para o NO_x , SO_2 e CO_2 de noroeste. Outra fonte a sudeste parece contribuir para concentrações mais altas de SO_2 , CO , CO_2 e O_3 para ventos moderados ($< 4 \text{ m s}^{-1}$). Já o O_3 e o CO apresentaram uma contribuição mais regional para ventos de norte/noroeste (queima de biomassa) e sudoeste (cidade de Botucatu), respectivamente. Na Figura S 8 (Apêndice 1) é possível observar que o NO apresentou contribuições de noroeste e leste/sudeste, enquanto o NO_2 apresentou o mesmo comportamento do NO_x . Já o $\text{MP}_{2,5-10}$ e MP_{10} tiveram contribuição de ventos de noroeste e sudoeste.

Figura 28 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x , SO_2 , CO , $\text{MP}_{2,5}$, O_3 e CO_2 para intervalos percentis mais altos (75-100) em Botucatu.



Nota: Os círculos em cinza indicam os valores de velocidade do vento (2-8 m s⁻¹).

Fonte: Própria autora.

4.1.5 Estimativas de contribuição local e regional a partir da análise de O_x

A Figura 29 apresenta o gráfico de dispersão entre as concentrações médias diárias de O_x e NO_x durante o período diurno (entre 8 h e 18 h) para a cidade de Botucatu. Durante a estação seca (junho a agosto) foi encontrado um intercepto de 32 ppb referente à contribuição regional (*background*) no local. Considerando a concentração máxima observada (56 ppb), o transporte regional pode representar até 57,1 % do total de O₃ em Botucatu.

Em um estudo realizado na região sudeste do Brasil foi observada uma maior contribuição regional de O₃ em cidades menores. Durante a estação poluída (agosto – outubro), a cidade de Marília, localizada no interior do estado de São Paulo, apresentou a maior contribuição regional (41,4 %) e São Paulo a menor (23,1 %) (TARGINO *et al.*, 2019).

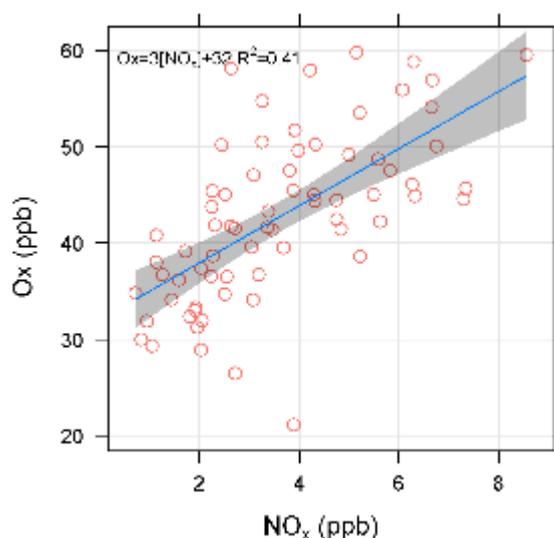
As contribuições locais e regionais tendem a variar ao longo do dia (PANCHOLI *et al.*, 2018) e ao longo do ano (TARGINO *et al.*, 2019). Em um estudo realizado no oeste da Índia, Pancholi *et al.* (2018) observaram maiores contribuições locais durante o dia. Já um estudo realizado em algumas cidades do sudeste do Brasil (Piracicaba, São Paulo, São José do Rio Preto, Santos e Marília), Targino *et al.* (2019) observaram maiores contribuições locais durante o verão (novembro - janeiro).

As contribuições também podem variar de acordo com a direção do vento, como observado na Figura S 9. Para o setor sudeste foi encontrado um valor médio de 30 ppb, resultando em uma contribuição de 53,6 % desse setor no transporte regional de O₃ para a região. Para o setor noroeste foi observado uma concentração de 43 ppb, ou seja, uma

contribuição de 74,8 %. Como já discutido anteriormente a sudeste e noroeste da estação localizam-se a RMSP e áreas de queima de biomassa (cana-de-açúcar e florestas), sendo assim, a RMSP pode ter sido responsável por até 53,6 % da concentração de O_3 em cidades localizadas a mais de 200 km de distância, enquanto que as áreas de queimada responderam por 74,8 %.

Em um estudo realizado por Squizzato *et al.* (2021) foi observado uma contribuição de até 80 % nas concentrações de O_3 para plumas vindas da RMSP. Essa diferença de percentual observada se deve ao fato de que em Squizzato *et al.* (2021) foram consideradas as concentrações médias, já neste estudo foram analisadas as contribuições a partir dos valores máximos de O_3 encontrado no período. Ou seja, na média a RMSP foi a principal responsável pela deterioração da qualidade do ar na cidade de Botucatu durante o período analisado, além disso ventos dessa direção ocorreram em 60 % do tempo. No entanto, as altas concentrações que chegaram na estação ocorreram principalmente de noroeste, e durante esses eventos a contribuição por essas áreas pode atingir valores muito próximos (74,8 %) do observado para a RMSP.

Figura 29 - Variação da média diária diurna (entre 8 h e 18 h) para as razões de mistura de O_x ($O_3 + NO_2$) e NO_x ($NO + NO_2$) durante todo o período amostrado para a cidade de Botucatu.



Fonte: Adaptado de Squizzato *et al.* (2021).

4.1.6 Identificação da fração secundária do aerossol em Botucatu

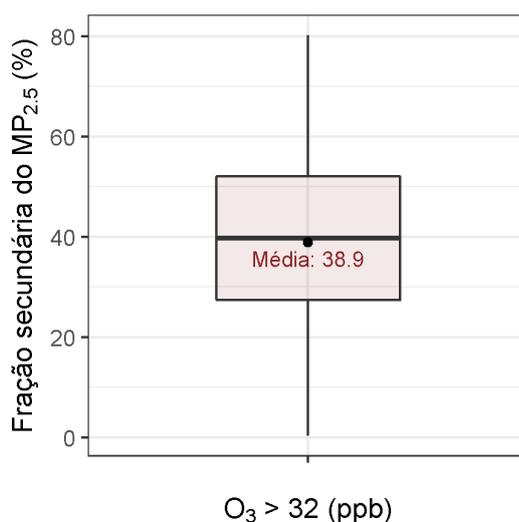
Nessa análise o O_3 é usado como indicador da ocorrência de reações fotoquímicas, ou seja, a partir de sua concentração pode-se separar a atividade fotoquímica em baixa e alta. Na

metodologia adotada a atividade fotoquímica baixa indica maior presença de aerossóis primários, e quanto maior a atividade fotoquímica (maiores concentrações de O_3) maior será a fração secundária (CHANG; LEE, 2007). A concentração de O_3 usada como separador da atividade fotoquímica foi de 32 ppb, sendo esse valor obtido do resultado do intercepto da análise de O_x - NO_x .

A Figura 30 mostra a fração secundária calculada através dessa metodologia para o $MP_{2,5}$ para o período amostrado. Considerando os períodos com valores de O_3 acima de 32 ppb (alta atividade fotoquímica) o percentual da fração secundária de $MP_{2,5}$ encontrada na cidade de Botucatu foi de 39 %. É importante ressaltar que essa metodologia pode resultar em uma subestimação ou superestimação da fração secundária do $MP_{2,5}$, a partir do limite escolhido para o O_3 . No entanto, esse tipo de análise tem sido explorada por vários autores (CHANG; LEE, 2007; JIA *et al.*, 2017; MENARES *et al.*, 2020).

Menares *et al.* (2020) encontrou uma variação de 30 a 50 % e de 28 a 39 % da fração secundária no $MP_{2,5}$ em duas áreas urbanas no Chile, onde a fração secundária apresentou uma tendência de aumento para a primeira cidade e um comportamento mais constante para a segunda, respectivamente.

Figura 30 - Percentual do aerossol secundário para a cidade de Botucatu, considerando todo o período amostrado, para concentrações de O_3 acima 32 ppb.

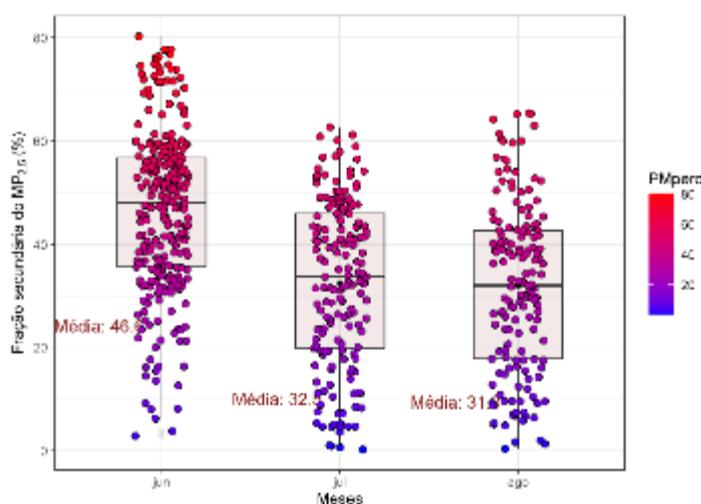


Fonte: Própria autora.

A Figura 31 mostra o percentual de aerossol secundário obtido ao longo dos meses. Junho foi o mês com a maior fração secundária (~ 47 %), enquanto os meses de julho e agosto

apresentaram valores inferiores (~ 32 %), mas muito próximos entre si. Para entender o comportamento do local amostrado, períodos maiores devem ser levados em consideração, pois para os dados apresentados as variações de precipitação e radiação solar não puderam explicar a diferença das frações entre os meses (Figura S 10, Apêndice 1).

Figura 31 - Percentual mensal do aerossol secundário para a cidade de Botucatu, calculado considerando períodos com concentrações de O₃ acima 32 ppb.



Fonte: Própria autora.

4.1.7 Composição química do MP_{2,5} para a cidade de Botucatu

4.1.7.1 Espécies carbonáceas

As espécies carbonáceas analisadas foram o carbono orgânico (OC), o carbono elementar (EC) e o BC. O OC e EC, como mostrado anteriormente, foram medidos pelo mesmo método (termal-óptico) enquanto o BC foi medido através da atenuação de luz refletida pelo aerossol depositado no filtro.

Ao ser analisado com o método termo-óptico, o aerossol carbonáceo é dividido em quatro frações de OC (OC₁, OC₂, OC₃ e OC₄), quatro frações de EC (EC₁, EC₂, EC₃ e EC₄) mais o carbono pirolítico (PC). Com relação as concentrações de EC obtidas na cidade de Botucatu, estas foram muito baixas, apresentando valores negativos ou abaixo do limite de detecção do equipamento e por isso os dados foram desconsiderados durante as análises. A Tabela 9 contém a análise estatística descritiva para as diferentes frações de OC e BC. E a Figura S 11 mostra o percentual entre as frações de OC.

Tabela 9 - Análise descritiva das concentrações de BC, OC e suas frações (OC₁, OC₂, OC₃, OC₄ e PC) para a cidade de Botucatu.

Variáveis	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Mínimo ($\mu\text{g m}^{-3}$)
BC	0,94	0,62	2,36	0,02
OC	3,80	1,38	7,84	1,43
OC ₁	0,82	0,41	1,76	0,18
OC ₂	1,07	0,55	3,77	0,46
OC ₃	0,95	0,30	1,58	0,39
OC ₄	0,74	0,34	1,61	0,19
PC	0,21	0,11	0,43	0,008

Neste estudo, as concentrações médias das frações de OC foram próximas entre si, com exceção do PC que apresentou a menor contribuição entre as frações. Segundo Cao et al., (2005), a alta variabilidade nas concentrações de OC podem estar associadas à contribuições de diferentes fontes de emissão. No caso de Botucatu essa baixa variabilidade pode indicar poucas fontes envolvidas.

Segundo Kumar *et al.* (2021) as diferentes frações de carbono possuem características e fontes de emissões únicas, e quando combinadas possibilitam sua identificação. O OC₁ e EC₁ estão ligados a queima de biomassa, assim como o OC₂ e OC₃. O OC₂ e OC₃ também podem ser associados ao carbono orgânico secundário. OC₄, EC₂ e EC₃ são associados à combustão de carvão e emissões veiculares, e por fim o PC pode ser um indicativo de aumento de carbono orgânico solúvel em água (GUO, 2016; KUMAR *et al.*, 2021).

4.1.7.2 Reconstrução da massa

A Tabela 10 mostra um resumo dos elementos químicos analisados na cidade de Botucatu, que juntos explicaram 73 ± 8 % da massa total de MP_{2,5}. O BC explicou 10 % da massa enquanto o OC explicou 42 %. Os metais somados explicaram em média 20 % da massa, com o S, o K e o Na representando 5 %, 4 % e 4 % da massa, respectivamente. Com a reconstrução da massa (RM) a explicação dos elementos em torno da massa de MP_{2,5} foi de aproximadamente 105 ± 11 %, com a fração orgânica em torno de 59 % (OM) e os metais em 35 %. A Tabela 11 mostra as concentrações de cada elementos após a reconstrução.

Tabela 10 - Estatística descritiva para os elementos obtidos no EDX e Sunset durante a amostragem em Botucatu.

Variáveis	Média (ng m⁻³)	Desvio Padrão (ng m⁻³)	Máximo (ng m⁻³)	Mínimo (ng m⁻³)	Porcentagem (%)
MP _{2,5} *	9.00	3.94	17.54	1.75	100
BC*	0.94	0.62	2.36	0.02	10.49
OC*	3.80	1.38	7.84	1.43	41.99
Na	326.01	185.27	842.74	40.37	3.62
Mg	39.14	21.85	93.33	2.34	0.44
Al	152.68	94.82	434.25	15.93	1.70
Si	172.94	104.55	442.83	8.68	1.92
P	19.39	11.49	49.63	1.27	0.22
S	473.43	262.17	1270.04	48.49	5.26
Cl	5.05	11.14	54.79	0.02	0.06
K	387.91	240.55	972.90	46.23	4.31
Ca	37.22	15.68	72.10	6.33	0.41
Ti	8.23	6.68	27.48	0.24	0.09
V	0.34	0.40	2.08	0.00	0.00
Cr	0.90	0.54	2.06	0.01	0.01
Mn	4.41	2.75	12.27	0.10	0.05
Fe	146.09	88.31	397.62	15.03	1.62
Ni	0.35	0.28	1.46	0.00	0.00
Cu	3.78	2.36	15.60	0.57	0.04
Zn	15.99	10.99	43.06	1.26	0.18
As	0.88	0.70	2.77	0.01	0.01
Se	0.38	0.27	0.81	0.05	0.00
Br	4.96	1.48	9.08	2.34	0.06
Rb	0.67	0.53	2.06	0.02	0.01
Sr	2.08	1.54	6.96	0.03	0.02
Cd	4.31	2.33	11.79	0.18	0.05
Sb	7.30	3.66	14.04	0.11	0.08
Pb	2.59	1.70	6.80	0.00	0.03

* em $\mu\text{g m}^{-3}$

Tabela 11 - Valores médios obtidos a partir da reconstrução da massa para as espécies consideradas na cidade de Botucatu.

Componentes químicos	Equação	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Minerais geológicos	1,89Al x 2,14Si x 1,4Ca x 1,43Fe	0,92
Sulfato	3 x S	1,42
Matéria orgânica	1,4 x OC	5,27

Na cidade de Botucatu o BC e o OC/OM explicaram mais da metade da massa do MP_{2,5}, sendo a contribuição de OC/OM mais significativa. Souza et al. (2014) encontraram durante o verão uma contribuição de 29 % do OC no MP_{2,5} na cidade de Piracicaba (115 km de Botucatu). Na RMSP, Castanho e Artaxo, 2001, encontraram uma contribuição de OC entre 35 % e 40 %. Em outro estudo realizado em dois túneis localizados na RMSP foi encontrado uma contribuição de OM de 42 % (frota circulante de veículos leves) e 39 % (frota circulante de veículos pesados) (BRITO *et al.*, 2013).

4.1.7.3 Identificação de fontes com a Fatoração de Matriz Positiva (PMF)

Para a aplicação do modelo receptor PMF foram utilizados os dados obtidos pela técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia, pelo analisador termal-óptico de carbono OCEC do *Sunset Laboratory* e pelo equipamento de refletância da luz. A tabela de entrada no PMF foi aquela obtida a partir da reconstrução da massa, sendo inseridos em um primeiro momento os elementos traços (metais) e OM (matéria orgânica). Após alguns testes, seis elementos foram classificados como “*bad*” (V, Se, Sr, Rb, Na e Cl), três como “*weak*” (Mg, As e Cd) e dezoito elementos permaneceram como “*strong*”. A massa do MP_{2,5} não foi usada durante as rodadas do PMF e as contribuições em massa e percentual foram estimadas a partir dos resultados gerados pelo software.

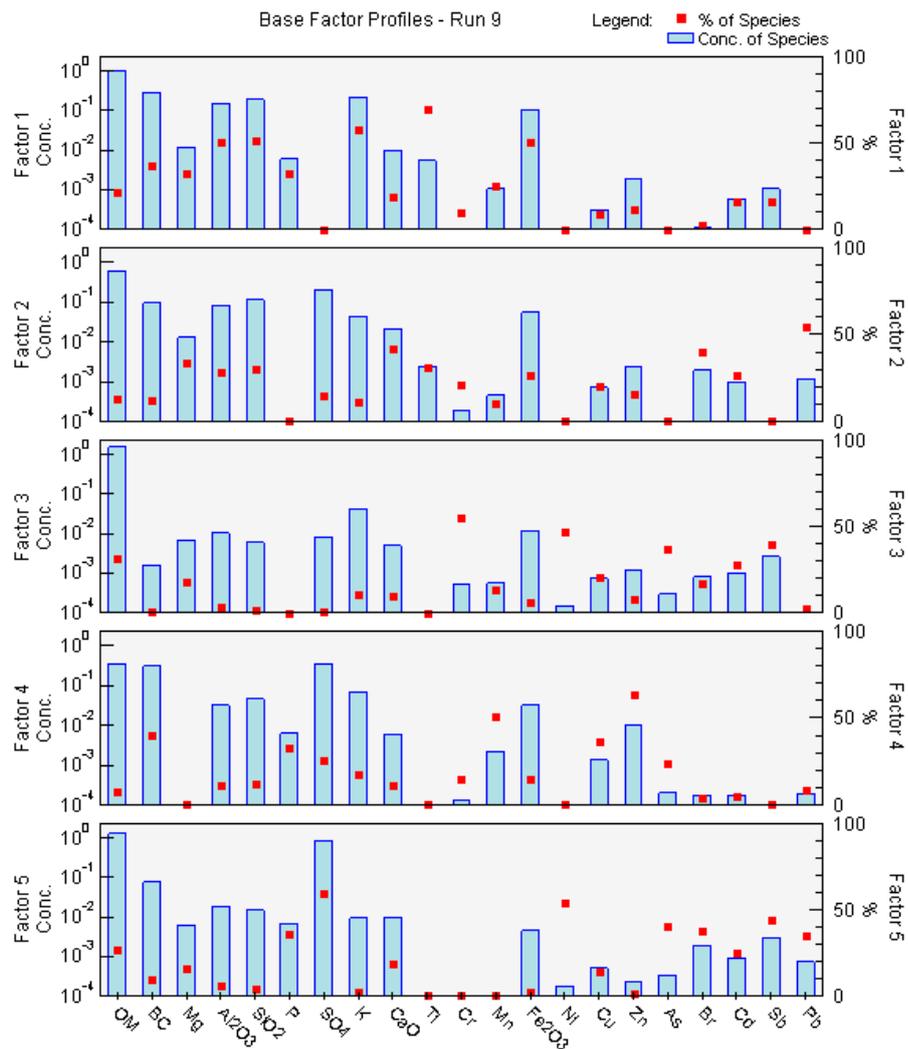
No modelo, elementos classificados como *bad* são excluídos da análise, já os elementos classificados como *weak* apresentam um aumento na incerteza (US-EPA, 2014). As configurações usadas no PMF para obtenção do melhor resultado possível estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para a cidade de Botucatu.

Parâmetros	
N de espécies	27 (6"bad"; 3"weak"; 18 "strong")
N de amostras	72
Incerteza do MP, BC e OM	100%, 30% e 60%
Incerteza extra do modelo	15%
Tratamento dos dados faltantes	sub -999 (replace with median)
Amostras excluídas	1% (1dia)
N de fatores	5
N de corridas	20
Base model run	Qrob = Qtrue
Base model run number	9
Análise residual	< 3
Q/Qexp	< 2
Block size	5
Number of BS runs	20
Seed number	30
R-Value	0.6
Unmapped	0
Disp	bom

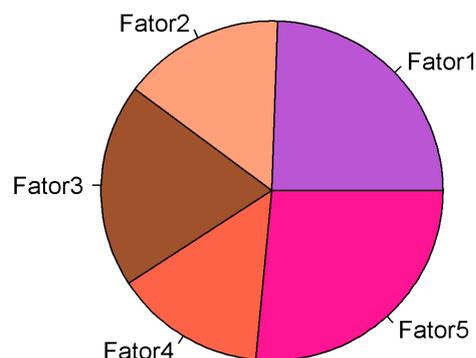
A Figura 32 e Figura 33 são apresentados os resultados obtidos no PMF e trazem o perfil e a contribuição de cada fonte, respectivamente. No total foi possível identificar 5 fatores. No fator 1 os elementos que se destacaram foram Al, Si, Ti, Fe, Mg, P, BC e K com uma contribuição de 24 %. No fator 2 foram Ca, Br, Cd, Pb, Mg, Ti, Fe, Al, Si com uma contribuição de 15 %. No fator 3 foram Cr, Ni, As, Cd, Sb, Cu e OM com uma contribuição de 19 %. No fator 4 foram BC, Mn, Cu e Zn com 15 % de contribuição. E o fator 5 com OM, P, S, Ni, As, Br, Cd, Sb e Pb com uma contribuição de 27 %.

Figura 32 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Botucatu.



Fonte: Própria autora.

Figura 33 - Percentual de contribuição dos cinco fatores obtidos na análise do PMF para a cidade de Botucatu. As contribuições para cada fator são: fator 1 de $2,01 \mu\text{g m}^{-3}$ (24,0 %); fator 2 de $1,26 \mu\text{g m}^{-3}$ (15,1 %); fator 3 de $1,62 \mu\text{g m}^{-3}$ (19,4 %); fator 4 de $1,21 \mu\text{g m}^{-3}$ (14,5 %); e fator 5 de $2,52 \mu\text{g m}^{-3}$ (26,9 %).



Fonte: Própria autora.

Analisando cada fator detalhadamente e combinando-os com dados de direção e velocidade do vento foi possível identificar as fontes potenciais. Devido à presença de elementos característicos do solo (Fe, Al, Si e Ti), já consolidados na literatura, o fator 1 foi associado à fonte de ressuspensão de solo/ poeira/ sedimento (ANDRADE; ORSINI; WILLY, 1994; SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002). A espécie K não pode ser considerada um marcador exclusivo de queima de biomassa, já que o etanol proveniente da cana-de-açúcar também pode conter essa espécie (ANDRADE *et al.*, 2012). No entanto, K e BC foram associados a esse fator como queima de biomassa, pois a maior contribuição ocorreu principalmente com ventos de noroeste para velocidades acima de 3 m s^{-1} (Figura 34a).

Como já observado anteriormente regiões a norte/noroeste da estação apresentam áreas de cultivo de cana-de-açúcar, sendo que no período amostrado o número de focos de queimada foi considerável, principalmente para o mês de agosto (Figura 42). Além disso, um estudo recente encontrou traçadores de queima de biomassa decorrentes da queima de cana-de-açúcar em São Paulo (PEREIRA *et al.*, 2017).

Os outros quatro fatores encontrados referem-se às emissões veiculares, no entanto, sua identificação foi um pouco mais complexa já que alguns elementos característicos ficaram divididos entre os fatores, além disso alguns elementos importantes para identificação não foram inseridos na análise ou não foram detectados nos filtros.

O fator 2 teve uma maior contribuição do Ca, Br, Cd e Pb e uma menor contribuição do Mg, Ti, Fe, Al, Cu, Zn e Si. Esse fator apresentou uma contribuição predominante de nordeste para ventos acima de 3 m s^{-1} , no entanto, uma pequena contribuição de noroeste e sudeste também pode ser observada (Figura 34b). A potencial fonte a ser considerada nesse fator foi, portanto, a abrasão dos freios, pneus e seu atrito com o solo, pela presença de Fe, Cu, Zn e Pb (GRIGORATOS; MARTINI, 2015) além do Cd (NORY *et al.*, 2021; TANNER; HOILING; YU, 2008).

O Sb também pode ser associado a fonte de não exaustão (GRIGORATOS; MARTINI, 2015; NORY *et al.*, 2021), no entanto, para o fator 2 sua contribuição foi zero. Segundo Amato *et al.* (2016), o perfil químico de fontes de não exaustão pode variar por diversos fatores como: proximidade com a fonte, condições climáticas e tipo de material usado nos freios e na pavimentação de estradas

O fator 3 teve uma contribuição de OM, Cr, Ni, As, Cd, Sb e Cu. A direção predominante deste fator foi de sul/sudeste para ventos acima de 3 m s^{-1} (Figura 34c). Nesse fator duas fontes foram consideradas associadas ao transporte de longa distância e aerossóis secundários (e ainda industrial), principalmente pelo fato da direção ser de áreas urbanas. Além

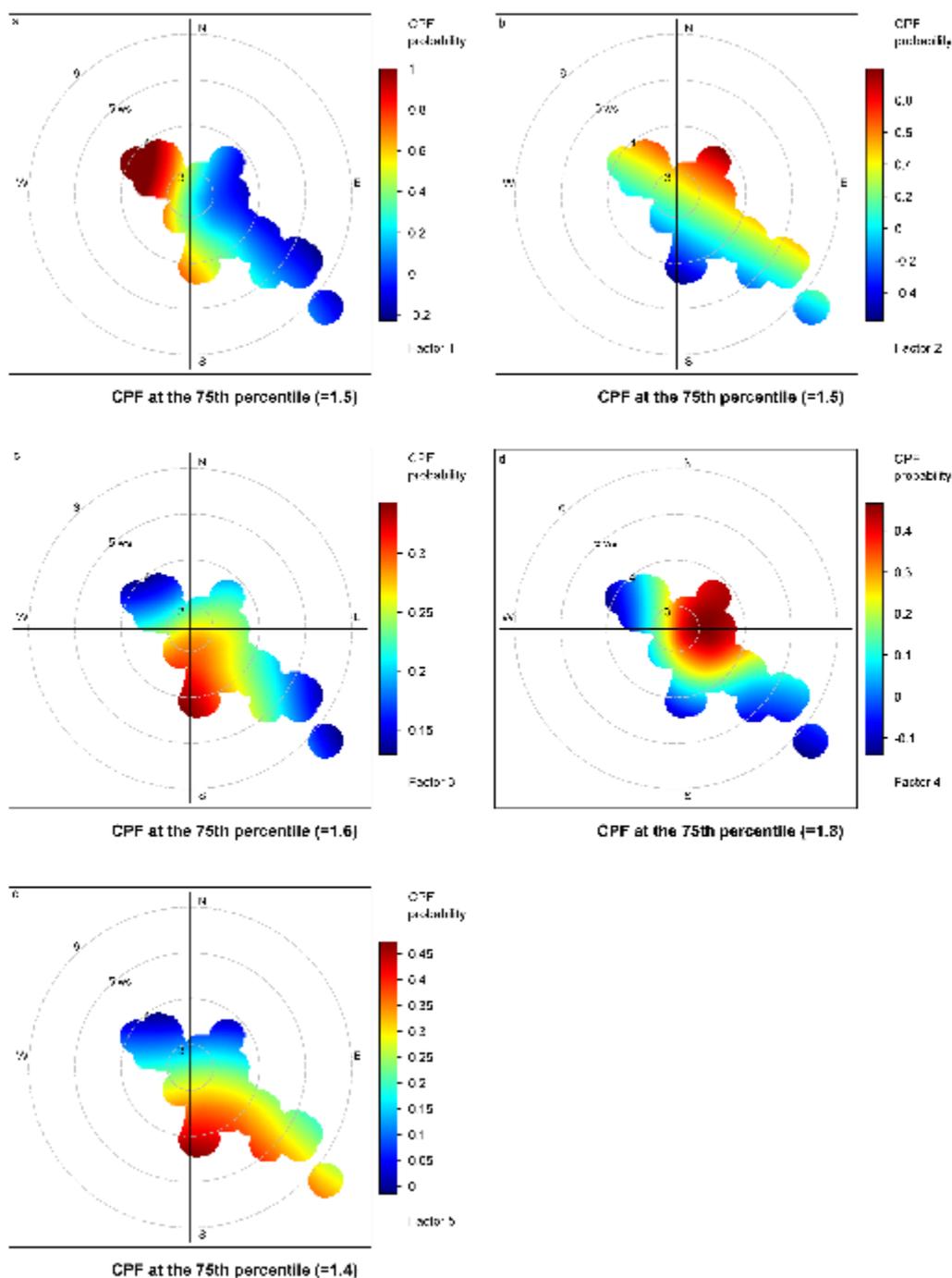
disso a contribuição significativa de OM nessa fonte sem a presença de BC sugere a presença de aerossóis secundários e a ausência de fontes de combustão.

No fator 4 as maiores contribuições foram do BC, Mn, Cu e Zn, sendo que a direção predominante para esse fator foi de nordeste, no entanto é possível observar uma contribuição mais local para essa fonte (ventos mais fracos) (Figura 34d). A fonte 4 foi então definida como fonte de exaustão veicular (BRITO *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2022).

Por fim, o fator 5 apresentou contribuições de OM, P, S, Ni, As, Br, Cd, Sb e Pb com uma direção predominante também de sul/sudeste para ventos acima de 3 m s^{-1} (Figura 34e). A alta contribuição de P e S caracterizou a fonte como óleo combustível/lubrificante (OYAMA, 2010). No entanto, esse fator apresentou alguns elementos (Ni, As, Cd, Sb) e direções similares ao fator 3, podendo ter uma segunda fonte de aerossóis secundários.

Os fatores 3 e 4 juntos explicaram 34 % da massa, e dentre as fontes identificadas foi determinada a de aerossol secundário. Comparando o resultado obtido pelo PMF com o resultado observado no item 4.1.6 de 39 %, nota-se que as contribuições ficaram relativamente próximas. No entanto, para um resultado mais confiável, análises das frações secundárias orgânicas e inorgânicas precisariam ser realizadas.

Figura 34 - Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) referente ao: a) fator 1, b) fator 2, c) fator 3, d) fator 4 e, e) fator 5, identificados na análise PMF.



Fonte: Própria autora.

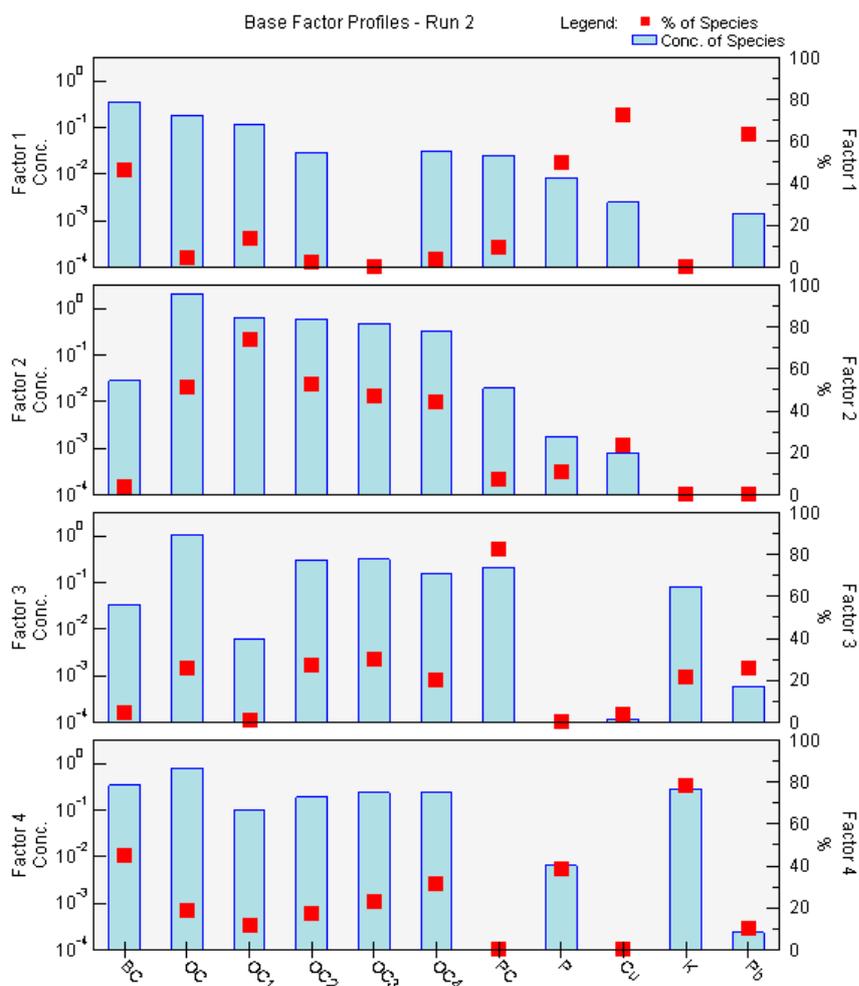
Para complementar a análise PMF e confirmar as fontes encontradas até o momento, duas novas rodadas foram realizadas. A primeira rodada apenas com espécies carbonáceas (OC₁, OC₂, OC₃, OC₄, PC e BC) e a segunda com o acréscimo de elementos traços importantes para a identificação de fontes, como P, Cu, K e Pb. As frações de EC auxiliam na diferenciação entre veículos leves e pesados, sendo assim, os elementos traços foram inseridos como alternativa para suprir essa ausência.

Na Tabela S 1 foram descritas as configurações usadas na análise do PMF para obtenção dos fatores a partir de espécies carbonáceas e na Figura S 12 os resultados encontrados. É importante ressaltar que as frações orgânicas (OC₁, OC₂, OC₃, OC₄) apareceram em praticamente todos os fatores em maiores ou menores proporções, impossibilitando uma identificação mais precisa. Sendo assim, com base na literatura, serão discutidas as fontes mais prováveis para cada um dos fatores.

No fator 1 destaca-se o PC. O PC é a fração menos volátil entre as frações orgânicas. Em Cao et al. (2005) essa fração foi associada a queima de biomassa (OC₁ e PC em um mesmo fator), no entanto um estudo mais recente realizado no Túnel Rodoanel o associou a emissões de diesel (PEREIRA *et al.*, 2022). O fator 2 relaciona-se com emissões veiculares, pela maior contribuição do BC e OC₄ (KUMAR *et al.*, 2021). Já o fator 3 foi associado com queima de biomassa e/ou uma possível fonte de aerossóis secundários (OC₁ e OC₂) (CAO *et al.*, 2005; KUMAR *et al.*, 2021). A contribuição de cada fator foi de 20,2 % para o fator 1, 43,7 % para o fator 2 e 36 % para o fator 3, sendo o fator associado à emissão veicular o de maior contribuição.

A Tabela S 2 contém as informações referentes à última rodada realizada no PMF (espécies carbonáceas e elementos traçadores de fontes) e na Figura 35 os resultados encontrados. O fator 1 apresentou maiores contribuições para BC, P, Cu e Pb (emissão veicular). No fator 2 destacaram-se as frações de OC (OC₁, OC₂, OC₃ e OC₄), e no fator 3 o PC. Por fim, o fator 4 com BC e K (queima de biomassa). Nessa rodada, todas as frações orgânicas permaneceram em um único fator, ou seja, o fator 2 pode ser uma mistura de emissão veicular com queima de biomassa, porém o PC continuou aparecendo sozinho na análise. A contribuição dos fatores foram 8 % para o fator 1, 45 % para o fator 2, 23 % para o fator 3 e 23 % para o fator 4, sendo a maior contribuição para o fator referente às espécies carbonáceas.

Figura 35 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Botucatu. Para esta rodada foram selecionadas as espécies carbonáceas e alguns elementos traços (P, Cu, K e Pb).



Fonte: Própria autora.

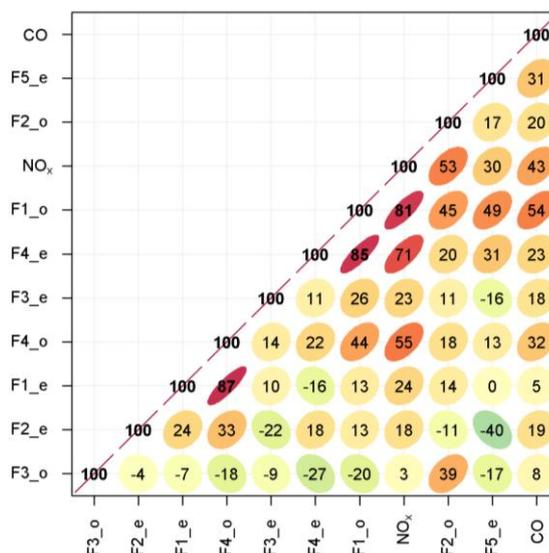
A correlação entre CO, NO_x e os fatores obtidos a partir dos resultados do PMF também foi feita (Figura 36). Nessa análise foram incluídos os fatores resultantes da rodada completa (Figura 32), ou seja, com elementos, BC e OM e da rodada realizada apenas com as frações carbonáceas e alguns elementos traços (Figura 35). A correlação entre esses dados pode fornecer uma visão sobre as fontes de emissão e possíveis processos de combustão.

Na Figura 36 os fatores correspondentes a primeira rodada do PMF (Figura 32) foram nominados como F_{x_e} (x são os fatores de 1 a 5). Já os fatores correspondentes à última rodada realizada (Figura 35) foram nominados como F_{x_o} (x são os fatores de 1 a 4). Os resultados mostram que as correlações foram mais fortes (r: 0,87) entre F_{1_e} e F_{4_o}, ou seja, entre fatores que foram identificados como ressuspensão de solo/poeira/sedimento e queima de biomassa reafirmando as fontes identificadas.

O fator F_{4_e}, identificado como fonte de exaustão, apresentou uma forte correlação com o F_{1_o} (r: 0,85) e com o NO_x (r: 0,71). Os dois fatores estão relacionados à fonte veicular,

sendo que a presença do Pb e BC no F_{1_o} junto com o NO_x podem ser um indicativo da exaustão de veículos pesados. E por fim, o F_{1_o} também se correlacionou com o NO_x (r: 0,81).

Figura 36 - Correlação entre os dados de saída da rodada de PMF para os elementos (F_{x_e}) e para os compostos orgânicos com os metais (F_{x_o}) junto com os gases CO e NO_x.



Fonte: Própria autora.

4.2 LONDRINA

4.2.1 Parâmetros meteorológicos

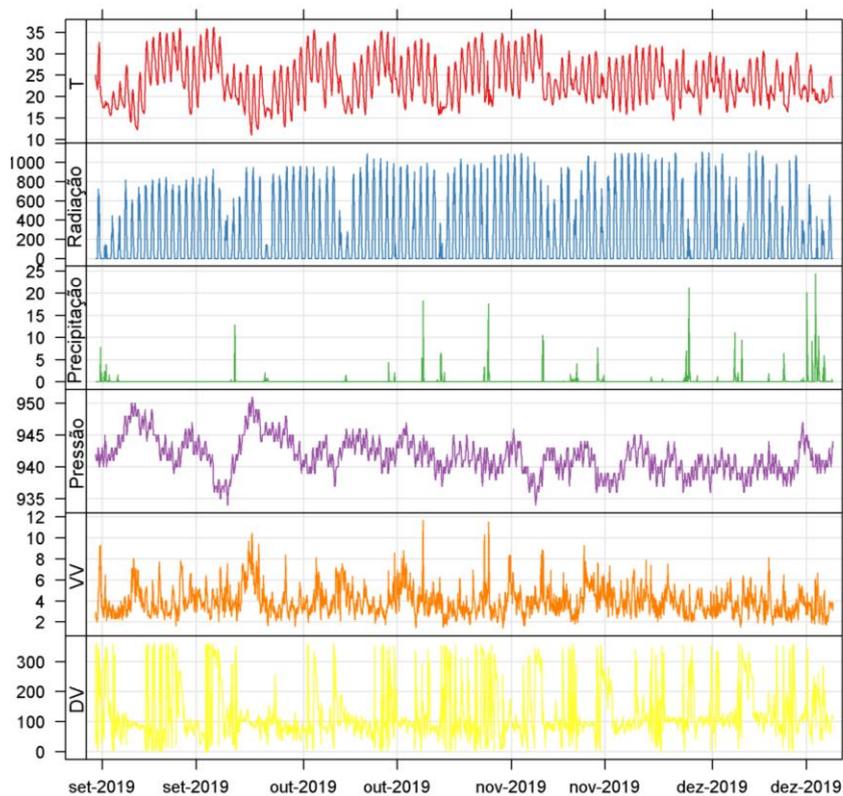
Os equipamentos meteorológicos funcionaram normalmente durante o período de amostragem que foi de 31/08/2019 a 18/12/2019, e a Tabela 13 contém a estatística descritiva das variáveis medidas.

Tabela 13 - Estatística descritiva dos dados horários para os parâmetros meteorológicos durante o período de estudo em Londrina.

Parâmetros	% n	Média ± DP	Mínimo	Mediana	Máximo
Temperatura (°C)	100	23,79 ± 4,97	10,96	23,38	36,19
Radiação Solar (W m ⁻²)	100	236,7 ± 328,8	0	0	1124
Precipitação (mm)	100	0,18 ± 1,26	0	0	24,4
Pressão (hPa)	100	941,6 ± 2,82	934	941	951
Umidade Relativa (%)	100	71,84 ± 20,92	21,57	74,53	100,00
Velocidade do vento (m s ⁻¹)	100	3,96 ± 1,37	1,38	3,68	11,68

A Figura 37 mostra o comportamento dos parâmetros meteorológicos para todo o período de amostragem (31/08/2019 a 18/12/2019). A temperatura variou de 11,0 °C a 36,2 °C (média, $23,8 \pm 5$ °C). A radiação solar atingiu um valor máximo de 1124 W m^{-2} . A precipitação ocorreu em 41 dos 110 dias de amostragem atingindo um acumulado de 89,6 mm no dia 16/12/2019 e um acumulado de 469,6 mm para todo o período. A velocidade média do vento foi de $4,0 \pm 1,4 \text{ m s}^{-1}$ e a máxima de $11,7 \text{ m s}^{-1}$.

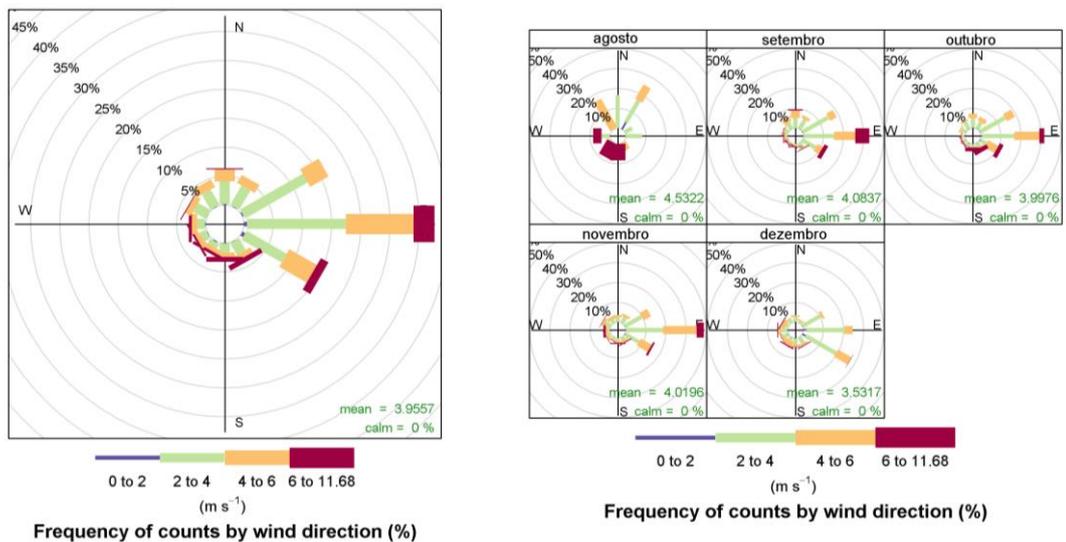
Figura 37 - Série temporal dos parâmetros meteorológicos para a cidade de Londrina. As variáveis de temperatura (°C), radiação solar (W m^{-2}), precipitação (mm), velocidade do vento (m s^{-1}) e direção do vento (°) foram amostradas entre 31/08/2019 e 18/12/2019.



Fonte: Própria autora.

A direção predominante do vento foi de leste em 30% do tempo, para todo o período analisado, com ventos mais fortes ($> 6 \text{ m s}^{-1}$) vindos de sul (sudeste/sudoeste) e leste. Ventos de nordeste e sudeste apresentaram uma predominância de 20% do tempo. A frequência de ventos de noroeste e sudoeste foi baixa durante todos os meses amostrados, o que pode ser mais bem observado na Figura 38.

Figura 38 - Padrões de velocidade e direção do vento durante o período de amostragem na cidade de Londrina.



Nota: Os círculos em cinza mostram a frequência percentual da direção e as barras coloridas indicam a velocidade do vento.

Fonte: Própria autora.

Dados mensais e diários da estação (2019) foram comparados com a climatologia da região (1976- 2018), a partir dos dados fornecidos pelo Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná (IDR). O teste não paramétrico de Mann Whitney foi aplicado para as variáveis de temperatura, umidade relativa, precipitação e velocidade do vento (valores mensais), sendo que apenas a variável velocidade do vento apresentou diferença estatística entre os períodos ($p < 0,05$). Ainda segundo dados do IDR a direção predominante do vento na região é de leste para todos os meses (IDR, 2022).

Com relação aos valores diários, o teste foi feito para as variáveis de temperatura e precipitação, e ambas não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$). É importante ressaltar que com base na série histórica, é esperado que para o mês de setembro chova 115,1 mm, mas em 2019 choveu apenas 44,4 mm, ou seja, 38,6 % abaixo da média histórica. Durante o período amostrado, setembro acabou sendo o mês mais seco.

4.2.2 Parâmetros ambientais

A Tabela 14 traz a estatística descritiva (a partir dos dados horários) das variáveis medidas e o percentual de dados válidos (% n). Todos os poluentes analisados apresentaram um percentual acima de 80 %.

Tabela 14 - Estatística descritiva dos parâmetros ambientais gasosos durante o período de estudo na cidade de Londrina.

Poluentes	% n	Média ± DP	Mínimo*	Mediana	Máximo
O₃ (ppb)	97.20	37,08 ± 13,01	3,87	35,83	81,6
CO (ppm)	97.73	0,81 ± 0,28	0,21	0,78	1,99
CO₂ (ppm)	97.73	463,5 ± 15,7	431,2	460,9	548,9
NO (ppb)	87.16	0,78 ± 0,46	0,11	0,72	6,88
NO₂ (ppb)	87.08	2,32 ± 1,68	0,10	1,93	22,29
NO_x (ppb)	87.16	2,85 ± 1,84	0,15	2,47	25,12
SO₂ (ppb)	91.86	1,44 ± 0,4	0,40	1,50	3,07

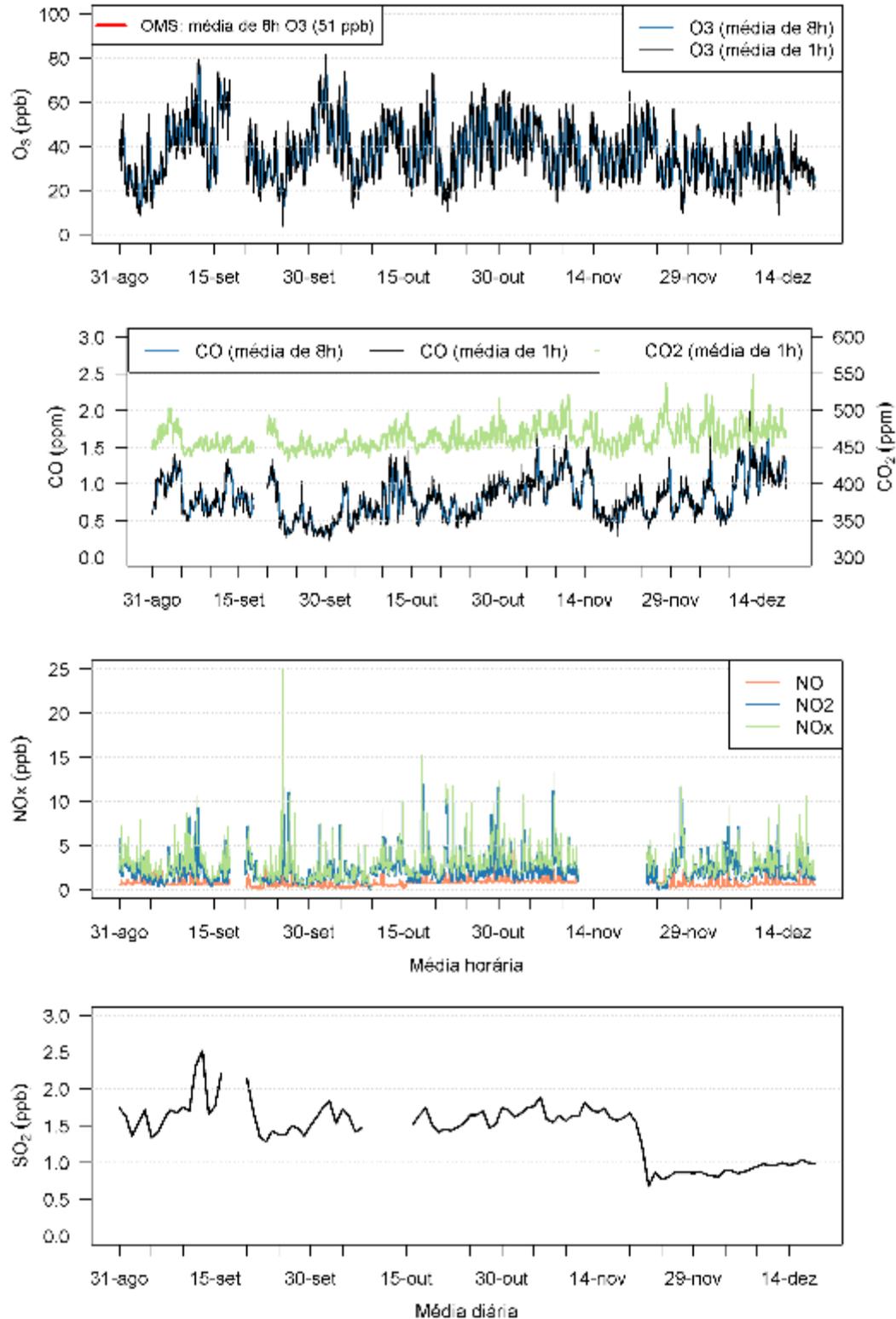
* Valores próximos ao limite de detecção

A Figura 39 foi analisada, no intuito de verificar se os poluentes amostrados na cidade de Londrina se encontravam abaixo dos valores de referência. Considerando o valor do padrão final (PF) (CONAMA n° 491/2018) e o limite de concentração recomendado pela OMS (51ppb/100 µg m⁻³) apenas o O₃ apresentou ultrapassagem (43 dias no total).

Na cidade de Londrina, a amostragem ocorreu durante a primavera, o que resultou em 22 dias a mais de ultrapassagens do O₃ quando comparado com a cidade de Botucatu. Nesse período é esperada uma potencialização no processo de formação de O₃, já que a radiação é mais intensa que no inverno e a precipitação menor quando comparado com o verão.

As concentrações de SO₂, CO e NO_x foram baixas com valores médios muito próximos aos encontrados em Botucatu. Com relação ao CO₂ medido, este apresentou concentrações mais elevadas. Na Figura 39 também é possível observar falhas na série temporal, sendo que no período de 17/09 a 19/09 ocorreu aumento da temperatura interna da estação, comprometendo os dados medidos. O NO_x apresentou problemas na obstrução do filtro (11/11 a 22/11) e por isso esses dados também foram excluídos da análise. Além disso o SO₂ apresentou dados negativos (10/10 a 15/10) durante um breve período podendo estar relacionado a calibração e por isso também foram excluídos.

Figura 39 - Séries temporais dos poluentes gasosos amostrados na cidade de Londrina.



Nota: As concentrações são referentes as médias horárias para NO_x, CO, CO₂ e O₃, médias móveis de 8 h para CO e O₃ e médias diárias para SO₂.

Fonte: Própria autora.

Em Londrina assim como em Botucatu foram usados os mesmos equipamentos para a medição de material particulado.

- Determinação de concentração em massa com o TEOM na cidade de Londrina

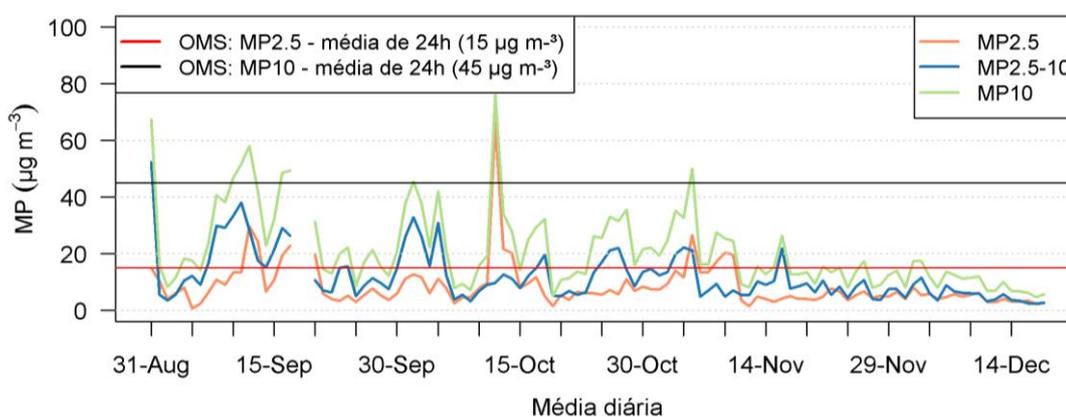
A Tabela 15 mostra a estatística descritiva dos dados horários de material particulado e o percentual de dados válidos (% n). De forma geral, o percentual foi alto (acima de 70 %), no entanto se for considerado um *threshold* de 75% (pelo menos 75% dos dados devem estar disponíveis no dia para o valor médio ser calculado), ele diminui.

Tabela 15 - Estatística descritiva dos dados horários de material particulado obtidos pelo TEOM durante o período de estudo na cidade de Londrina.

Poluentes	% n	Média ± DP	Mínimo	Mediana	Máximo
MP _{2,5}	75,27	8,43 ± 9,76	0,11	5,81	149,30
MP _{2,5-10}	88,94	12,44 ± 13,58	0,11	8,44	261,56
MP ₁₀	72,50	21,63 ± 19,58	0,84	15,71	321,26

A Figura 40 e Figura 41 mostram os valores médios diários calculados sem e com o *threshold*, respectivamente. De modo geral as concentrações foram baixas, porém picos acima dos limites recomendados pela OMS foram observados para o MP_{2,5} (12 dias de ultrapassagens) e MP₁₀ (9 dias de ultrapassagens) ao longo da amostragem. Na Figura 40 observa-se que os principais períodos de concentrações elevadas ocorreram em agosto (31/08/2019), setembro (entre 08/09 e 18/09/2019) e outubro (12/10/2019).

Figura 40 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Londrina.



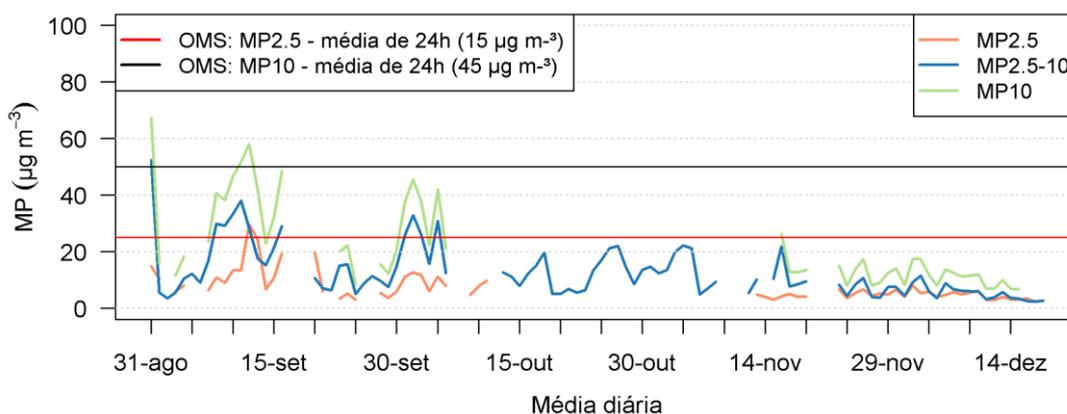
Fonte: Própria autora.

O período de agosto e setembro foram os períodos com maior número de focos ativos nos estados do Paraná e São Paulo (Figura 42). E os picos encontrados nesses meses podem ter ocorrido devido a uma soma de fatores como a baixa precipitação no início da amostragem e ao transporte de longa distância. Um estudo de Martins et al. (2018) identificaram duas ocorrências de eventos de transporte na região de Londrina para os meses de agosto e setembro. Massas de ar do interior do estado de São Paulo, do norte e centro-oeste do país aumentaram as concentrações na região entre 70-87% aproximadamente.

A Figura S 13 (Apêndice 2) mostra que para o período de 08/09 a 18/09/2019, a predominância do vento foi principalmente de noroeste e nordeste (60 % do tempo), com uma velocidade média de 4 m s^{-1} , porém ventos de sudoeste também foram observados. Juntamente com os dados meteorológicos, a Figura S 14 e Figura S 15 mostram dois dias onde houve plumas de fumaça se deslocando das áreas de queimadas do norte dos estados do Paraná e São Paulo e do centro-oeste do Brasil, fazendo com que as concentrações aumentassem nesse período. Na Figura S 15 ainda é possível visualizar a passagem da frente pelo local, direcionando a fumaça para a região norte do estado do Paraná. Apesar da passagem da frente e da mudança de direção do vento, não foi detectada precipitação durante os 10 dias analisados.

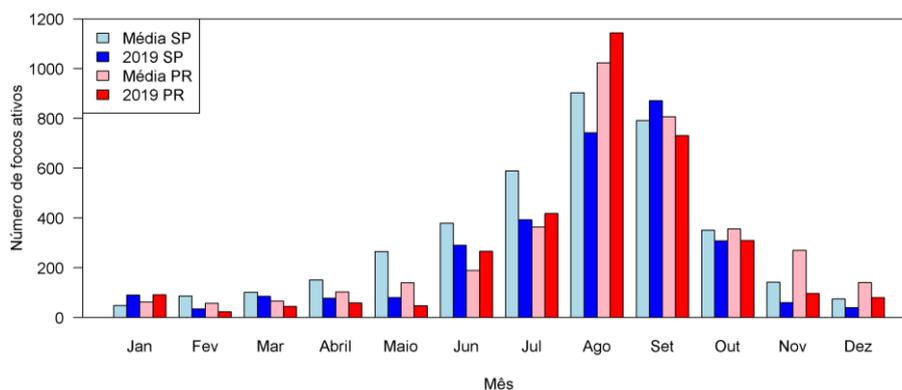
Na Figura 41, o cálculo da média foi feito considerando uma representatividade de 75 % dos dados e por isso parte dos valores não foram plotados no gráfico. O $\text{MP}_{2,5}$ e o MP_{10} foram as frações que apresentaram mais falhas durante a série.

Figura 41 - Série temporal da concentração diária do material particulado obtido pelo TEOM na cidade de Londrina, considerando uma base de dados com representatividade de 75 % dos dados.



Fonte: Própria autora.

Figura 42 - Focos de queimadas para os estados do Paraná (PR) e São Paulo (SP) para o ano de 2019 e a média do período 1998-2018.



Fonte: Própria autora.

- Concentração de material particulado obtida com o Partisol e Tupiniquim na cidade de Londrina

O Partisol (MP_{2,5}), funcionou normalmente e apenas um filtro foi comprometido durante a amostragem, já o Tupiniquim (MP_{2,5-10}), apresentou falhas ao longo de toda a amostragem e 14 filtros foram descartados. O Tupiniquim também apresentou problemas no volume diário, e os filtros amostrados a partir de 28 de outubro foram descartados. A Tabela 16 contém a estatística descritiva para os dados diários para cada fração amostrada.

Tabela 16 - Estatística descritiva dos dados diários de material particulado obtidos das medidas realizadas com os filtros amostrados com o Partisol e Tupiniquim durante o período de estudo em Londrina.

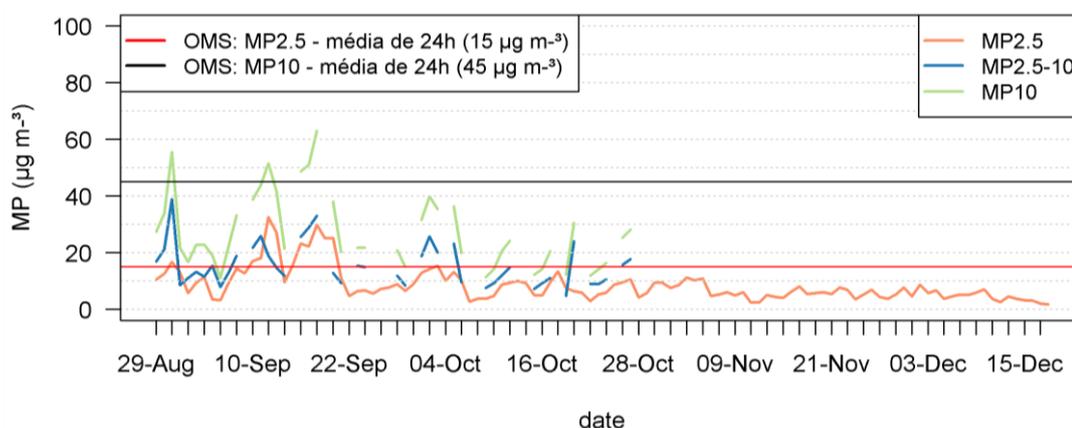
Poluentes	% n	Média ± DP	Mínimo	Mediana	Máximo
MP _{2,5}	99,1	8,63 ± 5,90	1,75	6,82	32,61
MP _{2,5-10}	40,17	15,66 ± 7,37	4,70	14,70	38,89
MP ₁₀	40,17	27,27 ± 13,04	11,05	22,69	63,04

A Figura 43 apresenta as concentrações diárias para o particulado amostrado nos filtros. É possível notar que, como mostrado anteriormente das medidas com o TEOM (Figura 40), que as concentrações foram maiores no início da amostragem com picos no final de agosto e em setembro. A partir de outubro as chuvas passam a ser mais volumosas e recorrentes o que explica a baixa variabilidade nas concentrações. Apesar da amostragem em Botucatu ter

ocorrido em um período mais seco, a variação nas concentrações do material particulado em Londrina foi maior, principalmente em setembro. No entanto, os valores médios encontrados entre as cidades foram muito próximos.

As concentrações de material particulado em cidades de médio porte costumam ser mais baixas. Durante campanhas de verão e inverno, realizadas em Londrina, foram encontradas concentrações de $MP_{2,5}$ entre 4 e $10 \mu\text{g m}^{-3}$ e de MP_{10} entre 14 e $29 \mu\text{g m}^{-3}$. Em Maringá, cidade também localizada no norte do Paraná, foram observadas concentrações médias de $MP_{2,5}$ entre 3 e $8 \mu\text{g m}^{-3}$ e de MP_{10} entre 11 e $19 \mu\text{g m}^{-3}$ (BEAL, 2015). Além disso estações em áreas rurais ($MP_{2,5} = 13,3 \mu\text{g m}^{-3}$) tendem a apresentar concentrações menores do que em áreas urbanas centrais ($MP_{2,5} = 17,5 \mu\text{g m}^{-3}$), como observado neste estudo também realizado na cidade de Londrina (FREITAS; MARTINS; SOLCI, 2012).

Figura 43 - Série temporal para as frações de material particulado ($MP_{2,5}$, $MP_{2,5-10}$, MP_{10}) durante a amostragem na cidade de Londrina.



Nota: A linha vermelha se refere ao limite estabelecido pela OMS (2021) para $MP_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$) e a preta para MP_{10} ($45 \mu\text{g m}^{-3}$).

Fonte: Própria autora.

De modo geral, a correlação entre as concentrações de material particulado nos diferentes equipamentos utilizados foi boa ($> 0,6$), exceto para $MP_{2,5}$ (Figura S 16, Apêndice 2). A baixa correlação para esse poluente pode ser explicada pelo pico observado no dia 12 de outubro ($66,4 \mu\text{g m}^{-3}$), identificado apenas pelo TEOM, como mostra a Figura S 17 (Apêndice 2).

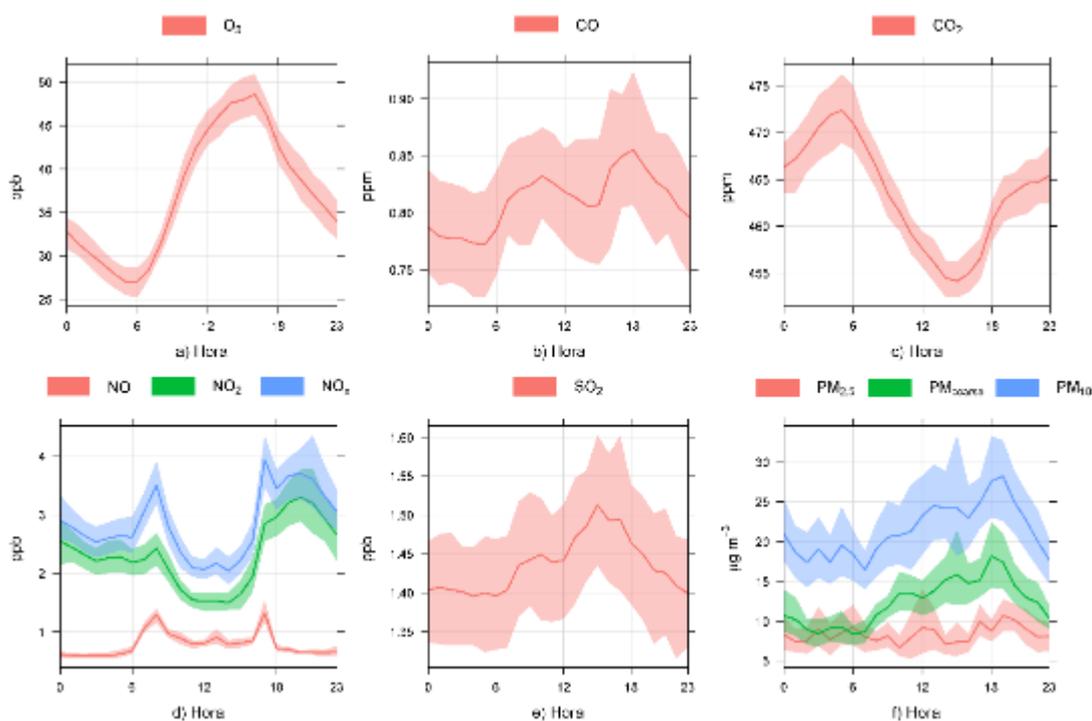
4.2.3 Perfil diário dos poluentes amostrados

A Figura 44 traz a média horária dos poluentes amostrados na cidade de Londrina. O pico médio do O₃ foi de $48,6 \pm 12$ ppb e ocorreu às 16 h (Figura 44a). Durante a noite as concentrações de O₃ permaneceram altas, sendo que a mínima ocorreu às 5 h da manhã, com uma concentração média de 27 ± 9 ppb. O CO apresentou dois picos, o primeiro às 10 h e o segundo às 18 h, com valores médios de $0,8 \pm 0,2$ ppm e $0,9 \pm 0,3$ ppm, respectivamente (Figura 44b). O CO₂ apresentou tendência de queda durante o dia, diminuindo até o meio da tarde (15 h), em seguida as concentrações passaram a apresentar uma tendência de aumento, com um pico às 5 h da manhã (média, $472 \pm 19,7$ ppm) (Figura 44c).

O NO_x (NO₂ + NO) assim como o CO apresentaram dois picos, sendo o segundo maior que o primeiro (Figura 44d). Deve-se ressaltar que as concentrações obtidas foram bem baixas, próximas aos limites de detecção dos equipamentos. Os picos médios de NO foram de $1,3 \pm 0,6$ ppb (8 h) e $1,3 \pm 0,8$ ppb (17 h), enquanto os de NO₂ foram $2,4 \pm 1,4$ ppb (8 h) e $3,3 \pm 2,4$ ppb (20 h). O SO₂ apresentou um aumento nas concentrações entre 6 h e 15 h, quando atingiu seu máximo, com uma concentração média de $1,5 \pm 0,5$ ppb (Figura 44e). O MP_{2,5} não apresentou picos significativos, e seu perfil diário foi mais homogêneo. O MP_{2,5-10} e MP₁₀ apresentaram um leve aumento nas concentrações por volta das 7 h e permaneceram altas até as 19 h quando as concentrações começaram a diminuir.

Os picos de CO, NO_x (NO e NO₂) e SO₂ estão relacionados ao aumento da circulação de veículos no local, sendo o pico da tarde um pouco maior que o da manhã. Além disso, o pico da tarde mais prolongado, principalmente para o NO₂ e NO_x pode indicar um transporte desses poluentes de outras áreas, o que será melhor discutido no tópico 4.2.4.1. O O₃ por sua vez, apresentou uma concentração média noturna de $32,3 \pm 4,5$ ppb (19:00 – 07:00), uma diferença pequena quando comparada com a média diurna de $42,9 \pm 5,6$ ppb (8:00 – 18:00).

Figura 44 - Variações nas concentrações horárias da cidade de Londrina para: a) O₃; b) CO; c) CO₂; d) NO_x (NO₂ + NO); e) SO₂ e f) MP (MP_{2,5}, MP_{2,5-10} e MP₁₀).



Nota: As linhas contínuas indicam as médias horárias e as áreas sombreadas indicam os intervalos de confiança de 95%.

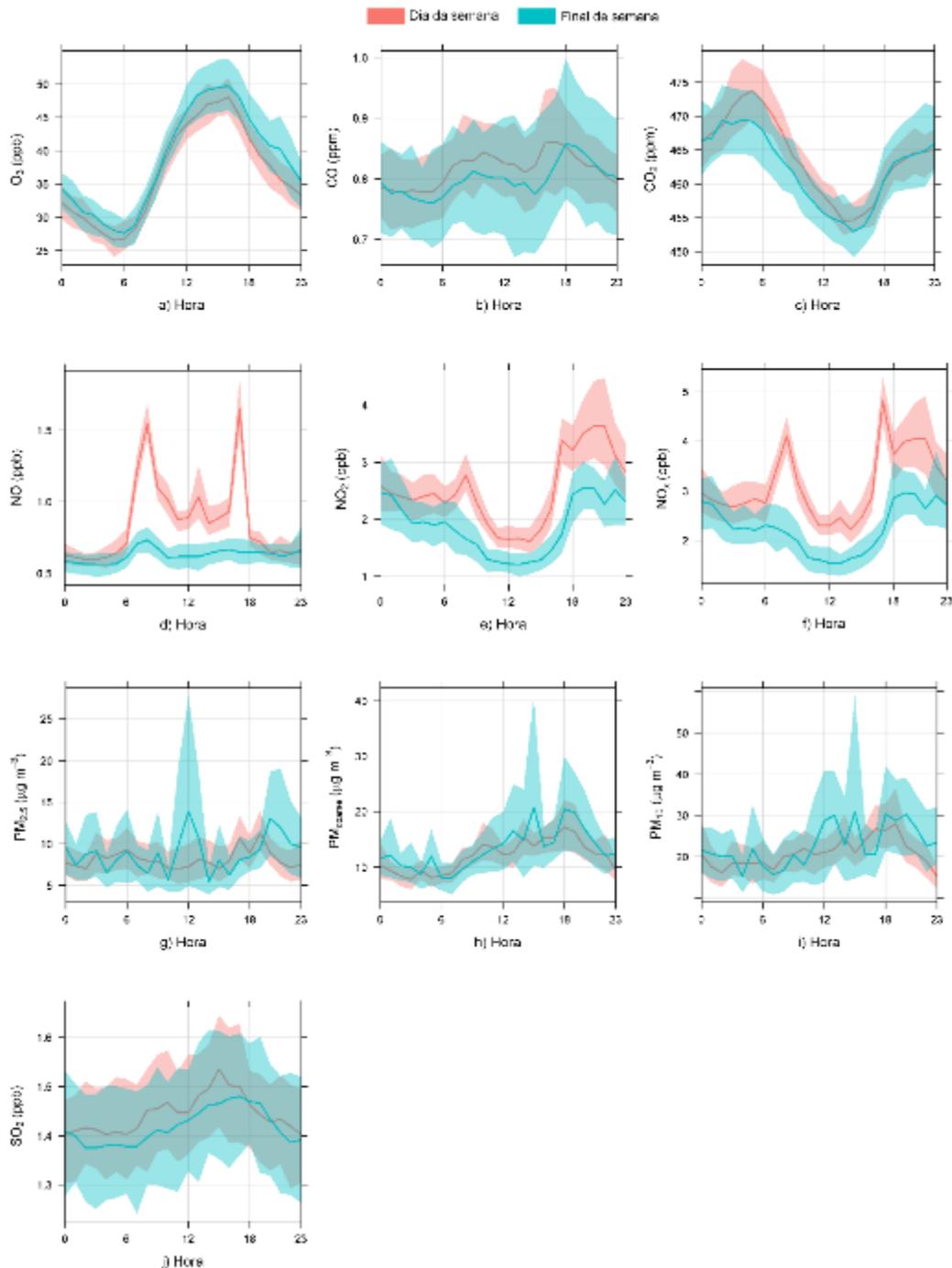
Fonte: Própria autora.

A Figura 45 mostra o comportamento dos poluentes durante a semana e aos finais de semana. Para o NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) foi observado reduções em suas concentrações aos finais de semana, e assim como na cidade de Botucatu, era esperado que esse comportamento indicasse um aumento (COV limitante) ou diminuição (NO_x limitante) nas concentrações de O_3 , o que também não ocorreu. O O_3 , CO e SO_2 não apresentaram mudanças nas concentrações aos finais de semana, ou seja, é provável que as fontes para esses poluentes não tenham se alterado ao longo da semana, sendo o maior impacto causado pelo transporte regional. Esse mesmo comportamento foi observado para as concentrações de material particulado ($\text{MP}_{2,5}$, $\text{MP}_{2,5-10}$, MP_{10}), ou seja, não apresentaram diferença significativa entre os dias da semana.

O local de monitoramento parece refletir um regime limitado de NO_x , pois apresenta características muito similares as encontradas na cidade de Botucatu. Além disso, as concentrações de O_3 também foram muito altas sugerindo um transporte regional de centros urbanos (RMSP) e de áreas de queima de biomassa. Alguns estudos realizados na região Sul e Sudeste do Brasil já identificaram transporte de longa distância (KRECL *et al.*, 2016; MARTINS *et al.*, 2018; PEREIRA *et al.*, 2017; TARGINO *et al.*, 2019). O aumento da queima de biomassa durante a estação seca, principalmente na Amazônia e no Cerrado, atrelado às condições atmosféricas favoráveis ao seu transporte afetam a qualidade do ar dessas regiões,

além disso, para a cidade de Londrina, outros trabalhos também já reportaram transporte regional da RMSP (KRECL *et al.*, 2016; TARGINO *et al.*, 2019).

Figura 45 - Variação nas concentrações horárias em dias da semana e finais de semana na cidade de Londrina para: a) O₃; b) CO; c) CO₂; d) NO; e) NO₂; f) NO_x; g) MP_{2,5}; h) MP_{2,5-10}; i) MP₁₀ e j) SO₂.



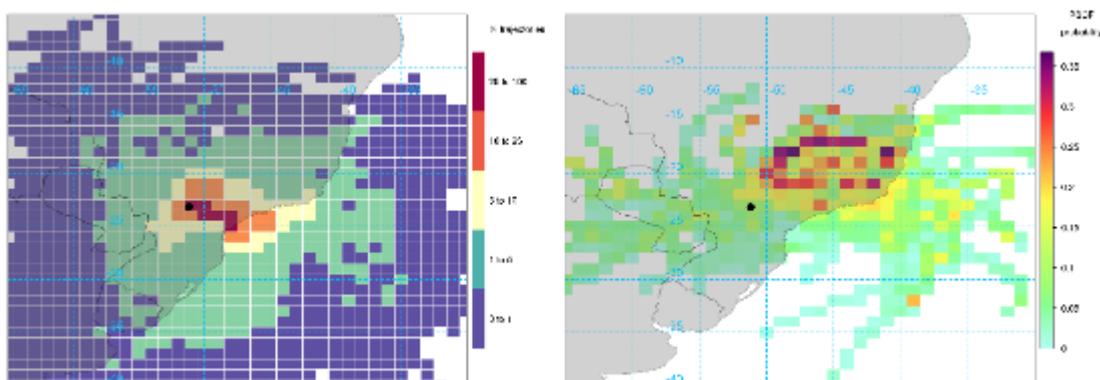
Nota: As linhas contínuas indicam as médias horárias e as áreas sombreadas indicam os intervalos de confiança de 95%.

Fonte: Própria autora.

4.2.4 Análises das massas de ar

A Figura 46, referente as trajetórias obtidas pelo Hysplit (esquerda), mostra que durante o período analisado as massas de ar foram provenientes de leste/sudeste. Com relação a análise de PSCF para o O₃ (direita) foram observadas altas concentrações (acima de 90 percentil) para massas de ar de nordeste. A leste também foi observado uma potencial fonte para altas concentrações de O₃.

Figura 46 - Frequência de retro-trajetórias que chegaram à cidade de Londrina (esquerda), e a probabilidade para altas concentrações (acima de 90 percentil) de O₃ (direita), para todo o período amostrado.

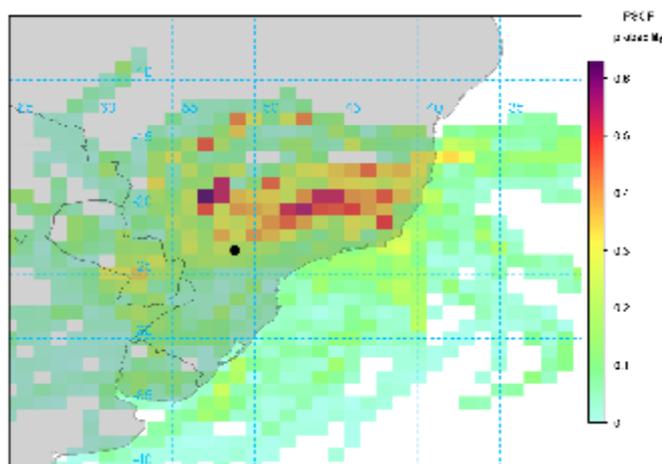


Fonte: Própria autora.

Analisando as duas cidades amostradas, as principais fontes de O₃ em Botucatu (Figura 16) foram de noroeste enquanto que em Londrina (Figura 46) foram de nordeste. Além disso, as contribuições parecem ter sido maiores em Londrina, pois a quantidade de fontes detectadas foi maior. Um estudo realizado em novembro de 2014 em Londrina observou que as principais fontes para altas concentrações de O₃ (> 90 percentil) também ocorreram a leste e nordeste da cidade (KRECL *et al.*, 2016).

Para os dados de MP_{2,5} foi considerado um percentil de 75. A Figura 47 mostra que para esse poluente, as principais fontes ocorreram à nordeste e noroeste da estação, ou seja, as regiões de queima de biomassa são uma potencial fonte para o particulado e para o ozônio que chegam à estação. Em Botucatu para o MP_{2,5} as principais fontes também foram apenas de noroeste.

Figura 47 - Probabilidade para concentrações acima de 75 percentil de $MP_{2,5}$ ($10,2 \mu\text{g m}^{-3}$), para todo o período amostrado na cidade de Londrina.



Fonte: Própria autora.

Para CO e CO_2 as concentrações acima do percentil 75 ocorreram principalmente a noroeste e oeste da estação. Já o NO_x e SO_2 ocorreram tanto de noroeste quanto de nordeste (Figura S 18, Apêndice 2). É importante lembrar que tanto na cidade de Botucatu quanto na cidade de Londrina as concentrações de CO , NO_x e SO_2 não foram altas, ou seja, a contribuição de transporte por esses poluentes é baixa quando comparado com a contribuição de O_3 , por exemplo. No entanto é interessante ressaltar que apesar das baixas concentrações, esses poluentes também podem ser transportados e que as regiões de queima são as fontes potenciais para percentis mais altos.

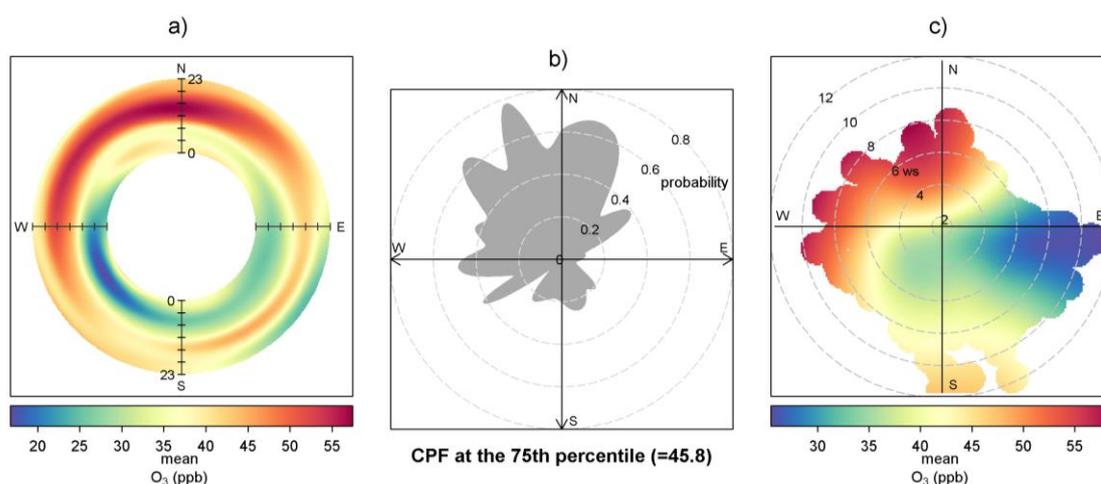
4.2.4.1 Impacto do transporte de longa distância nas concentrações

As figuras abaixo mostram as mudanças nas concentrações dos poluentes, para a cidade de Londrina, combinadas com dados de direção/velocidade do vento e hora do dia, auxiliando na discriminação e identificação de fontes e transporte na área de estudo. A Figura 48a mostra que concentrações acima de 50 ppb ocorreram com ventos de noroeste/nordeste a partir das 9 h da manhã e permaneceram altas até o final do dia. Ventos de sudeste trouxeram as menores concentrações (< 30 ppb) durante o período da manhã e da noite, porém as concentrações aumentaram (~ 45 ppb) entre 12 h e 19 h.

A Figura 48b mostra que a probabilidade para concentrações acima de 75 percentil ($> 45,8$ ppb) foi maior para ventos de noroeste e nordeste. Já a Figura 48c mostra altas concentrações de noroeste/nordeste para velocidades de vento entre 2 m s^{-1} e 8 m s^{-1} , sendo que

as menores concentrações (< 30 ppb) de O₃ ocorreram para ventos de leste. As concentrações de O₃ mais altas a noroeste/nordeste da estação associados a ventos mais fortes são mais um indicativo de transporte do poluente das áreas de queimada (florestas e agricultura).

Figura 48 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de O₃ na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de O₃ para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de O₃ acima do 75º percentil (45,8 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de O₃.

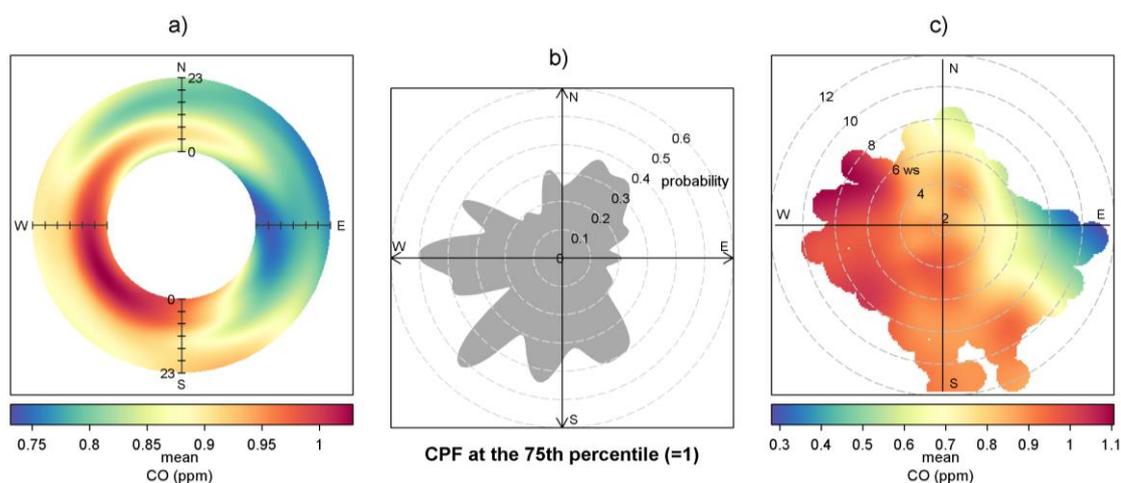


Fonte: Própria autora.

A Figura 49a mostra que concentrações de CO acima 1 ppm ocorreram com ventos de noroeste e sudoeste nas primeiras horas do dia (entre 0 h e 12 h), a partir das 12 h essas concentrações caem para 0,90 ppm e permanecem até o fim do dia. Ventos de nordeste e sudeste trouxeram concentrações abaixo de 0,80 ppm.

A Figura 49b mostra que a probabilidade para ocorrências de concentrações acima do 75 percentil (> 1 ppm) foi maior para ventos de sudoeste. Já a Figura 49c mostra concentrações acima de 1 ppm com ventos de noroeste e sudoeste para velocidades acima de 6 m s⁻¹. Ventos de sul também trouxeram contribuições com velocidades baixas (< 2 m s⁻¹) e altas (> 4 m s⁻¹). Contribuições locais também podem ser observadas na figura, pois baixas velocidades de vento (< 2 m s⁻¹) apresentaram concentrações acima de 0,9 ppm. A escala de CO, assim como na cidade de Botucatu, não apresentou uma variação grande em termos de concentração, no entanto, as análises têm mostrado que os valores observados na estação não foram apenas de fontes locais.

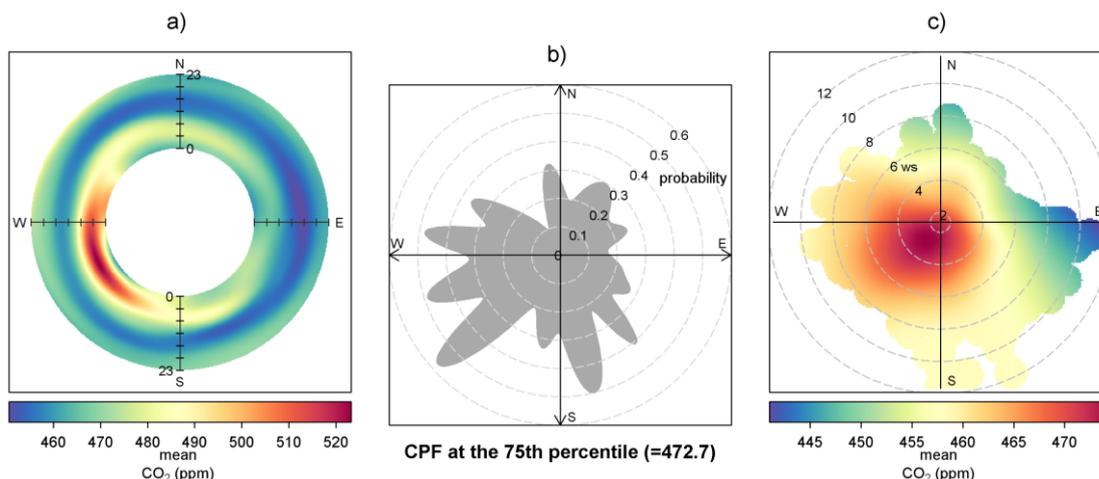
Figura 49 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de CO na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de CO para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO acima do 75º percentil (1 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO.



Fonte: Própria autora.

A Figura 50 mostra que o CO₂ teve um comportamento semelhante ao CO, ou seja, ventos principalmente de noroeste e sudoeste contribuíram com o transporte desses poluentes para a estação. A Figura 50a mostra que concentrações de CO₂, acima de 510 ppm, ocorreram no período da manhã (entre 0 h e 8 h) para ventos de sudoeste e também de noroeste. A Figura 50b mostra que a probabilidade para concentrações acima do percentil 75 (> 472,7 ppm) foi maior para ventos de sudoeste. Já a Figura 50c mostra concentrações acima de 470 ppm com ventos de sudoeste para velocidades abaixo de 6 m s⁻¹. Contribuição locais também podem ser identificadas na Figura 50c pois altas concentrações sob baixa velocidade do vento indicam emissão de superfície liberada com pouca fluatibilidade (URIA-TELLAETXE; CARSLAW, 2014).

Figura 50 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de CO₂ na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de CO₂ para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de CO₂ acima do 75º percentil (472,7 ppm). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de CO₂.



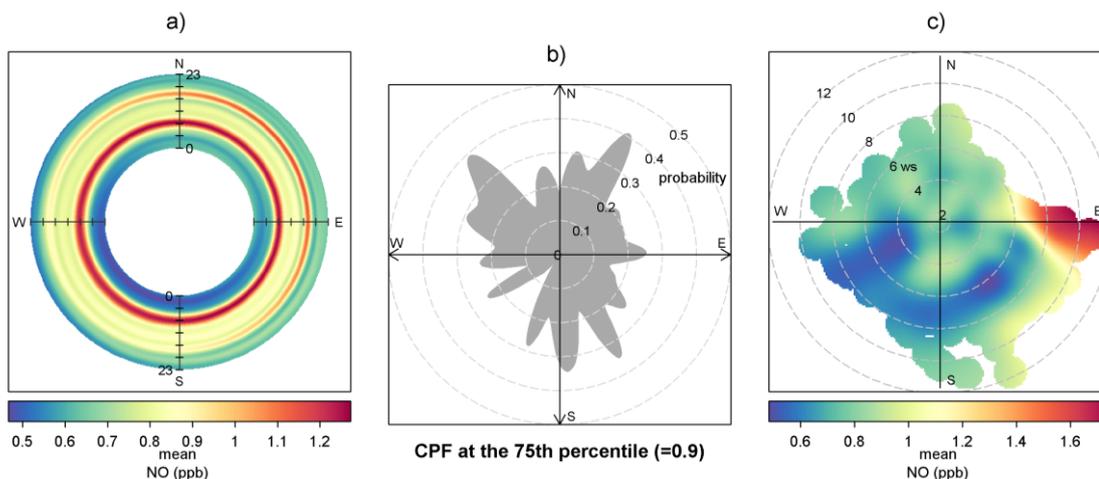
Fonte: Própria autora.

O NO apresentou um comportamento mais simétrico ao longo do dia, ou seja, todos os quadrantes apresentaram aumento e diminuição de concentração de NO nas mesmas horas do dia (Figura 51a). A Figura 51a também mostra que o aumento de NO ocorreu basicamente devido aos horários de maior tráfego no período da manhã (8 h) e da tarde (18 h).

A Figura 51b mostra que a probabilidade de concentrações acima de 0,9 ppb (percentil 75) chegarem à estação foi semelhante para quase todos os quadrantes exceto o de sudoeste. A Figura 51c mostra que concentrações acima de 1,4 ppb ocorreram para ventos de leste para velocidades acima de 6 m s^{-1} , porém as concentrações acima de 0,9 ppb ocorreram para ventos de noroeste, nordeste e sudeste, com velocidades de vento variando de 0 a 8 m s^{-1} .

Assim como discutido em Botucatu, o NO em Londrina apesar de apresentar características de fontes locais também parece ter contribuições de transporte. Esse transporte deve ocorrer de áreas mais próximas, já que o seu tempo de residência na atmosfera é menor em função da sua reatividade. A região onde a estação ficou é rodeada de rodovias, sendo estas, possíveis fontes.

Figura 51 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de NO na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de NO para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO acima do 75º percentil (0,9 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO.

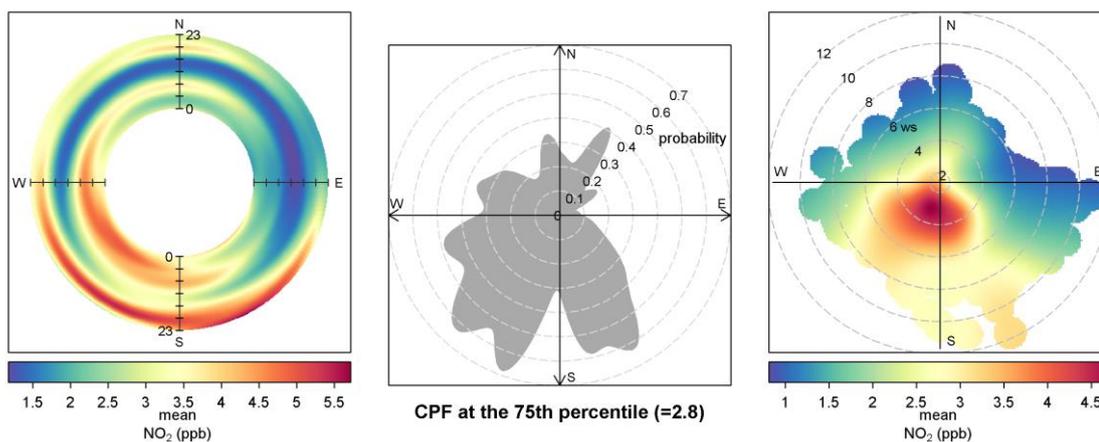


Fonte: Própria autora.

A Figura 52 mostra o comportamento do NO_2 muito parecido com o comportamento observado para o NO_x (Figura S 19, Apêndice 2). Na Figura 52a pode-se perceber que concentrações acima de 5 ppb ocorreram com ventos de sudoeste no início da manhã (entre 0 h e 8 h) e de sudeste e sudoeste no final da tarde (a partir das 18 h). Na Figura 52b tem-se que a probabilidade para concentrações acima do percentil 75 ($> 2,8$ ppb) foi maior para ventos de sudoeste e sudeste.

Já a Figura 52c mostra que as concentrações mais altas (> 4 ppb) ocorreram para velocidades abaixo de 6 m s^{-1} . As concentrações de NO_2 foram menores em Londrina quando comparadas com Botucatu, sendo que as concentrações mais altas vieram da região urbana. Em uma área de *canyon* (ruas estreitas com edifícios altos) no centro da cidade de Londrina, concentrações de NO_2 chegaram a 14 ppb (percentil 75), durante a estação chuvosa.

Figura 52 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de NO_2 na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de NO_2 para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_2 acima do 75º percentil (2,8 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO_2 .

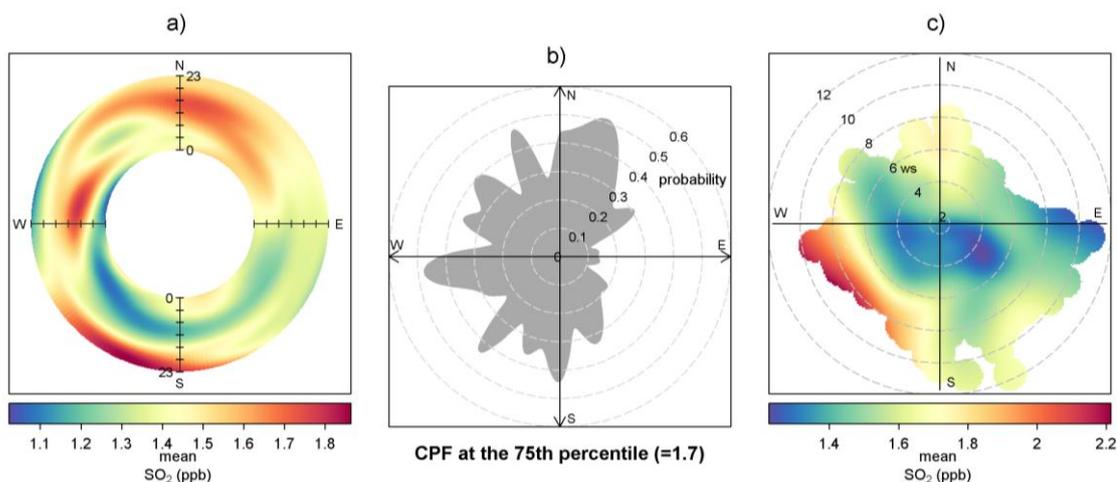


Fonte: Própria autora.

Na Figura 53a é possível perceber que ventos de sudeste trouxeram concentrações menores que 1,3 ppb, enquanto ventos de noroeste e nordeste trouxeram concentrações acima de 1,5 ppb ao longo de todo o dia. Ventos de sudoeste trouxeram concentrações acima de 1,7 ppb ao final do dia, entre 19 h e 24 h. A Figura 53b mostra que a probabilidade para concentrações acima de 75 percentil ($> 1,7$ ppb) foi maior para ventos de nordeste, noroeste e sudoeste. Já a Figura 53c mostra que as concentrações acima de 1,7 ppb ocorreram de nordeste e noroeste para velocidades acima de 4 m s^{-1} . Além disso, concentrações acima de 2 ppb ocorreram com ventos de sudoeste para velocidades acima de 7 m s^{-1} . Importante destacar que as concentrações encontradas são baixas quando comparadas com outras áreas urbanas.

Adon *et al.* (2010) encontraram concentrações ainda mais baixas em áreas remotas na África. A maioria das estações apresentaram concentrações médias entre 0,3 ppb e 1 ppb, e apenas uma estação apresentou concentrações média de 2,8 ppb.

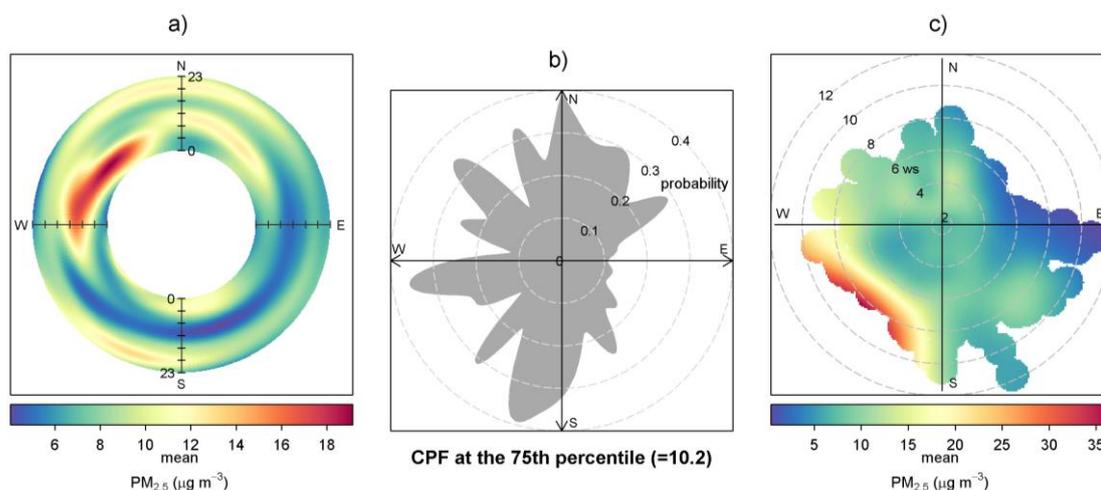
Figura 53 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de SO_2 na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de SO_2 para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de SO_2 acima do 75º percentil (1,7 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de SO_2 .



Fonte: Própria autora.

A Figura 54 contém as análises para o MP_{2,5}. Na Figura 54a observa-se concentrações maiores logo no início da madrugada e se estendendo até 12 h, para ventos de noroeste. Ventos de sudoeste, noroeste e nordeste também trazem concentrações em torno de 12 $\mu\text{g m}^{-3}$ ao final do dia (17 h em diante). A Figura 54b mostra que a probabilidade para concentrações acima de 75 percentil (10,2 $\mu\text{g m}^{-3}$) foi um pouco maior para ventos de sudoeste, porém ventos de nordeste e noroeste também apresentaram uma probabilidade parecida. A Figura 54c mostra concentrações mais altas (> 35 $\mu\text{g m}^{-3}$) com ventos de sudoeste.

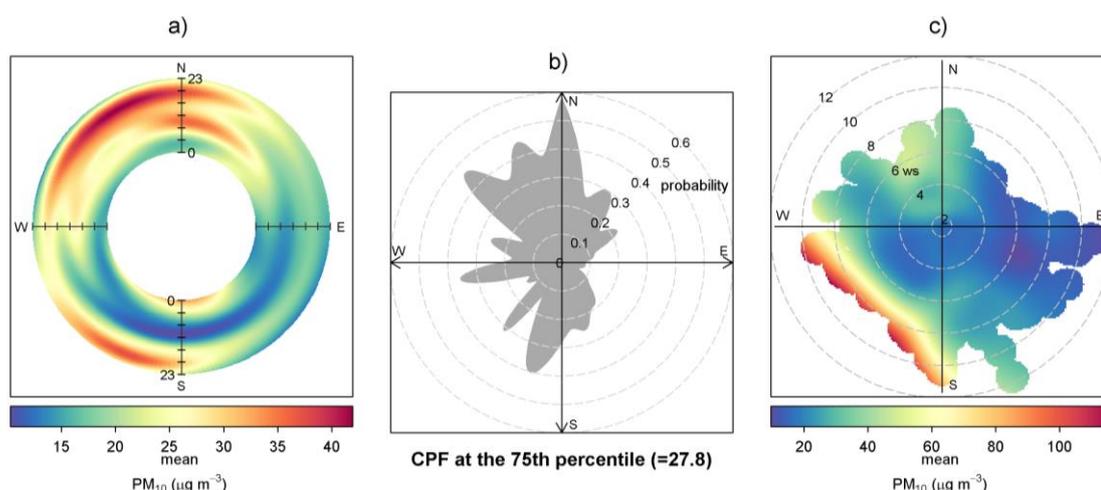
Figura 54 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de MP_{2,5} na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de MP_{2,5} para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de MP_{2,5} acima do 75º percentil (10,2 $\mu\text{g m}^{-3}$). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de MP_{2,5}.



Fonte: Própria autora.

A Figura 56 referente ao MP_{10} mostra um comportamento muito parecido com o observado para o $MP_{2,5-10}$ (Figura S 20, Apêndice 2). Na Figura 56a as concentrações foram mais elevadas ($> 35 \mu\text{g m}^{-3}$) para ventos de norte e noroeste ao longo de todo o dia. Ventos de sudoeste também se destacam a partir das 16 h. Na Figura 56b, tem-se que a probabilidade para concentrações acima de 75 percentil ($27,9 \mu\text{g m}^{-3}$) ocorreu com ventos de noroeste/norte. E a Figura 56c mostra concentrações mais altas ($> 80 \mu\text{g m}^{-3}$) para velocidades de vento acima de 4 m s^{-1} para o quadrante sudoeste.

Figura 56 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de MP_{10} na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de MP_{10} para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de MP_{10} acima do 75º percentil ($27,9 \mu\text{g m}^{-3}$). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de MP_{10} .



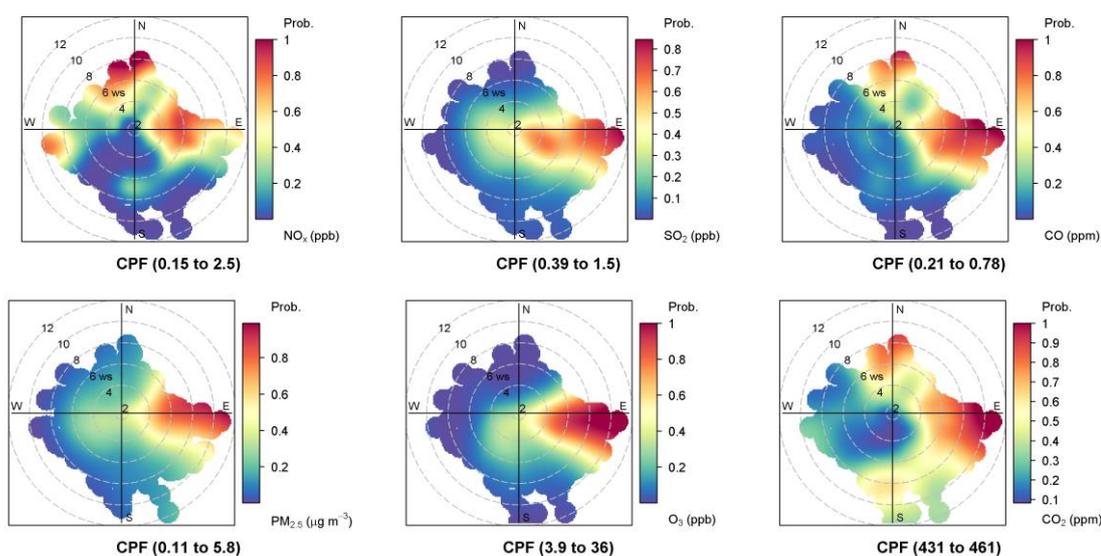
Fonte: Própria autora.

A Figura 57 e a Figura 58 apresentam os gráficos de CPF para baixo percentil (0-50) e alto percentil (75-100), respectivamente. A Figura 57 mostra que o NO_x , CO e CO_2 apresentaram um comportamento muito parecido para concentrações mais baixas, ou seja, as contribuições desses poluentes à estação ocorreram principalmente de norte e leste. De norte com velocidade de vento acima de 4 m s^{-1} e de leste com velocidades entre 2 e 10 m s^{-1} . As contribuições dos quadrantes de norte e leste podem estar associadas à queima de biomassa e áreas urbanas/rodovias, respectivamente. O SO_2 , $MP_{2,5}$ e O_3 também apresentaram o mesmo comportamento com contribuições principalmente de leste, para velocidades de vento entre 2 m s^{-1} e 8 m s^{-1} .

O NO_2 apresentou um comportamento similar ao NO_x , enquanto o NO apresentou contribuições dos quadrantes sudoeste e sudeste, proveniente da cidade de Londrina ou até mesmo de fontes mais locais como rodovias/estradas próximas. O $\text{MP}_{2,5-10}$ e MP_{10} também apresentaram o mesmo comportamento que o $\text{MP}_{2,5}$, porém para ventos de até 6 m s^{-1} (Figura S 21).

De modo geral, para baixos percentis, foi observado que a probabilidade das estações de Londrina e Botucatu receberem ventos da RMSF foram altas, já que em Botucatu as probabilidades foram maiores de sudeste e em Londrina de leste. É importante ressaltar que essas contribuições também podem estar atreladas ao transporte de cidades mais próximas a estação.

Figura 57 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x , SO_2 , CO , $\text{PM}_{2,5}$, O_3 e CO_2 para intervalos percentis mais baixos (0-50) em Londrina.



Nota: Os círculos cinzas indicam os valores de velocidade do vento ($2-8 \text{ m s}^{-1}$).

Fonte: Própria autora.

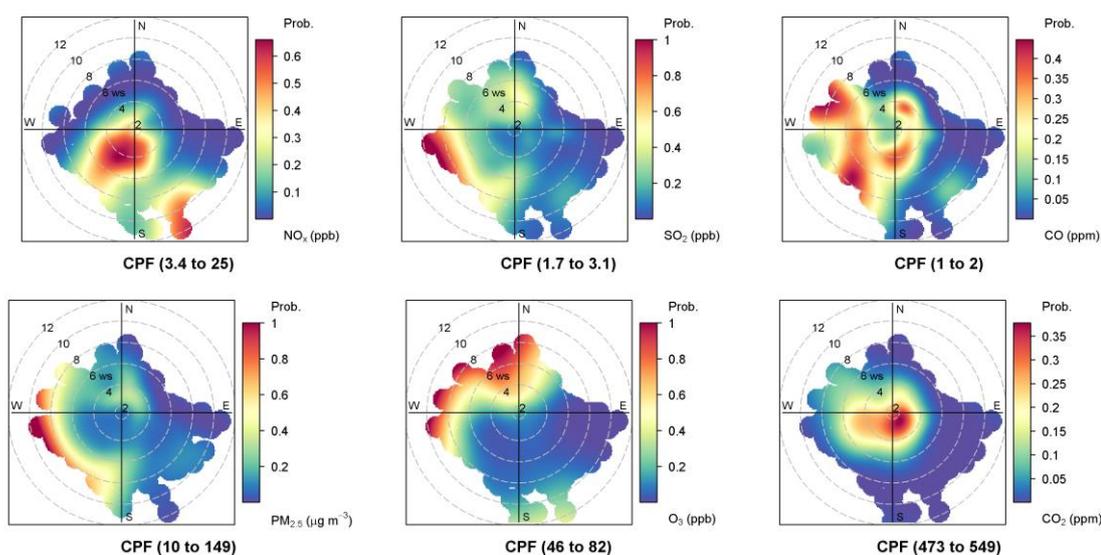
A Figura 58 mostra que o NO_x apresentou contribuição de sudoeste (2 m s^{-1} e 6 m s^{-1}) e sudeste ($> 8 \text{ m s}^{-1}$). O SO_2 de sudoeste para ventos mais fortes ($> 8 \text{ m s}^{-1}$), e o CO de noroeste e sudoeste para velocidades acima de 4 m s^{-1} . As contribuições dos quadrantes de sudoeste e noroeste podem estar associadas a áreas urbanas/rodovias e queima de biomassa, respectivamente. O O_3 também apresentou contribuições de noroeste/nordeste para ventos mais fortes. E o CO_2 mostrou uma contribuição mais local (ventos fracos) com uma pequena

contribuição de oeste. E o $MP_{2,5}$ apresentou contribuição a sudoeste/oeste para concentrações mais altas.

O NO_2 apresentou um comportamento similar ao NO_x , enquanto o NO apresentou contribuições de leste. O $MP_{2,5-10}$ e MP_{10} também apresentaram o mesmo comportamento, ou seja, maiores probabilidades para ventos de sudoeste/oeste e de norte/noroeste para velocidades acima de 4 m s^{-1} Figura S 22.

Com relação aos altos percentis, não foi possível observar um comportamento padrão entre os poluentes nas duas estações, com exceção do O_3 . Em ambas as estações, a probabilidade para altas concentrações de O_3 ocorreram principalmente de norte/noroeste, no entanto, ventos de oeste também foram observados para a cidade de Londrina. Um estudo realizado na Bolívia (VENEROS, 2021) observou que em 2019, apenas no estado de Santa Cruz os focos de incêndio aumentaram em 136 % comparado com o ano de 2017, sendo os meses de agosto e setembro os mais críticos. Assim como observado para o $MP_{2,5}$ (Figura 55) é provável que essas regiões transportem precursores de O_3 entre outros poluentes para a região em determinados períodos.

Figura 58 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x , SO_2 , CO , $PM_{2,5}$, O_3 e CO_2 para intervalos percentis mais altos (75-100) em Londrina.



Nota: Os círculos cinzas indicam os valores de velocidade do vento ($2-8 \text{ m s}^{-1}$).

Fonte: Própria autora.

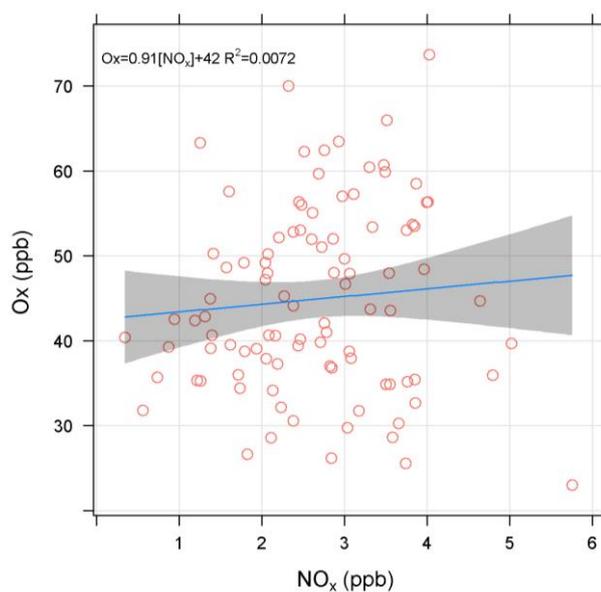
4.2.5 Estimativas de contribuição local e de longo alcance a partir da análise de O_x

A Figura 59 mostra a variação das concentrações médias diárias de O_x e NO_x para o período diurno (entre 8 h e 18 h) na cidade de Londrina, para todo o período amostrado. O comportamento observado em Londrina (primavera), diferente do observado em Botucatu (inverno), apresentou um intercepto maior, de 42 ppb, e uma inclinação menor.

Em um estudo de Notario et al. (2012), no sul da Espanha, foi observado contribuições locais noturnas próximas a zero, ou seja, não foi identificado aumento linear de O_x com NO_x . Outro estudo realizado em uma região rural no sul da Índia não identificou contribuições locais nas variações diurnas e noturnas de O_x - NO_x , ou seja, o O_x encontrado foi referente ao nível médio de O_3 de fundo (JAIN *et al.*, 2022).

As análises de O_x - NO_x por direção do vento (Figura S 23) também não identificaram contribuições locais na estação, ou seja, em Londrina as altas concentrações de O_3 foram predominantemente de origem regional.

Figura 59 - Variação da média diária diurna (entre 8 h e 18 h) para as razões de mistura de O_x ($O_3 + NO_2$) e NO_x ($NO + NO_2$) durante todo o período amostrado para a cidade de Londrina.



Fonte: Própria autora.

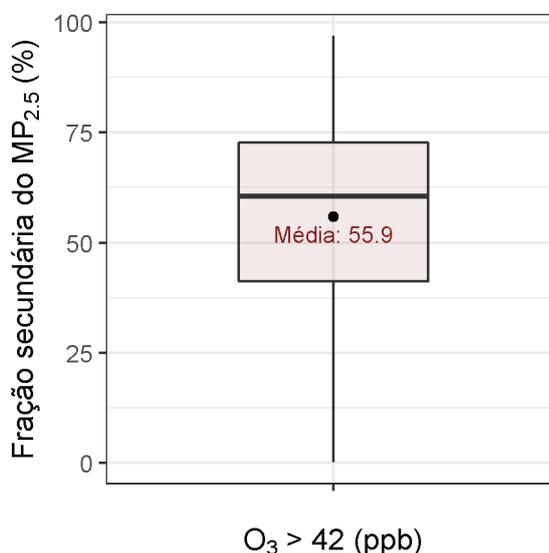
4.2.6 Identificação da fração secundária do aerossol em Londrina

A Figura 60 mostra a fração secundária do $MP_{2.5}$ encontrado na cidade de Londrina para todo o período amostrado. Nas análises de O_x - NO_x foi encontrado um intercepto de 42 ppb, e esse foi o valor utilizado para as estimativas da fração secundária na estação.

A fração secundária em Londrina foi de 56 %, ou seja, maior que a fração encontrada para Botucatu (39 %) e maior que a observadas para a RMSP (51 %) (CETESB, 2021). Um dos motivos dessa diferença pode ser pelo fato da amostragem em Londrina ter ocorrido durante a primavera enquanto em Botucatu ocorreu durante o inverno. Duas cidades urbanas em Santiago (Chile) foram analisadas por um período de dezessete anos, e durante a estação quente foram registrados maiores percentuais da fração secundária do $MP_{2,5}$ que na estação fria (MENARES *et al.*, 2020).

Analisando apenas a fração inorgânica secundária, um estudo em Londrina encontrou uma contribuição entre 16,5 % e 26 % do $MP_{2,5}$, sendo que as frações encontradas durante o verão (25 %) e o inverno (26 %) de 2013 foram muito próximas. Já na cidade de Maringá (PR) os valores foram de 22,5 % (inverno) e 35,1 % (verão), com uma contribuição maior durante a estação quente (BEAL *et al.*, 2017). Se for considerada toda a fração secundária (orgânica e inorgânica) esse percentual deve aumentar.

Figura 60 - Percentual do aerossol secundário para a cidade de Londrina, considerando todo o período amostrado, para concentrações de O_3 acima de 42 ppb.

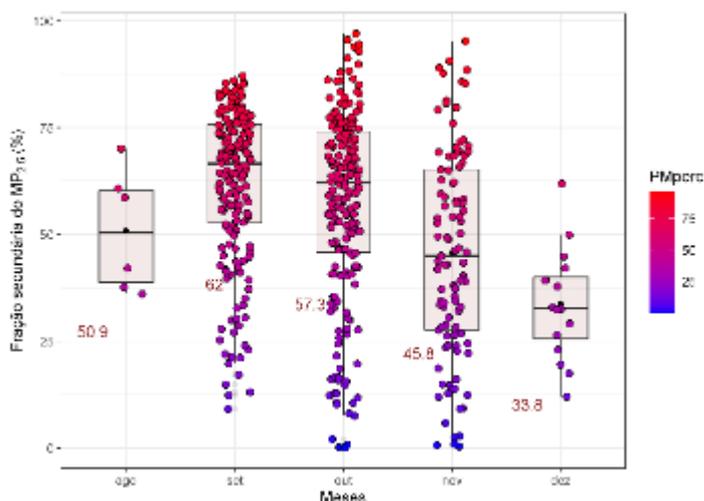


Fonte: Própria autora.

A Figura 61 mostra a variação da fração secundária ao longo dos meses. Os meses que apresentaram maior contribuição foram os de setembro (62 %) e outubro (57 %). Dezembro foi o mês com menor contribuição secundária, no entanto, os dados não foram representativos. O mês de agosto apresentou uma contribuição elevada, no entanto, a representatividade dos dados para esse mês também foi baixa. Assim como na cidade de Botucatu, os dados de precipitação

e radiação não explicaram a variação encontrada nos meses de setembro a novembro (Figura S 24, Apêndice 2).

Figura 61 - Percentual mensal do aerossol secundário para a cidade de Londrina, calculado considerando períodos com concentrações de O₃ acima 42 ppb.



Fonte: Própria autora.

A identificação da fração secundária do MP_{2,5}, para as estações de Botucatu e Londrina, mostrou como a redução da poluição atmosférica é importante em cidades menores tendo em vista que as maiores concentrações e ultrapassagens foram referentes aos poluentes secundários, sendo que o transporte regional tem um papel fundamental para esses poluentes.

4.2.7 Composição química do MP_{2,5} para a cidade de Londrina

4.2.7.1 Espécies carbonáceas

Em Londrina, as concentrações de EC também foram muito baixas, com valores negativos ou abaixo do limite de detecção do equipamento e por isso esses dados foram desconsiderados durante a análise de PMF. O BC foi utilizado nas análises por este ser um composto importante na identificação de fontes. A Tabela 17 contém a análise estatística descritiva para as frações de OC e BC. E a Figura S 25 mostra o percentual entre as frações de OC.

As concentrações de BC em ambas as estações foram baixas e os valores médios encontrados foram próximos. Em Londrina, o BC apresentou um valor máximo ($3,39 \mu\text{g m}^{-3}$)

maior do que em Botucatu ($2,36 \mu\text{g m}^{-3}$), no entanto a concentração média para o período foi menor. Durante duas campanhas de inverno realizadas na área rural de Londrina foi encontrado um valor de BC de $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$ e $1,8 \mu\text{g m}^{-3}$. Já para a campanha de verão foi observado um valor médio de $0,9 \mu\text{g m}^{-3}$ (BEAL, 2015).

Tabela 17 - Análise descritiva das concentrações de BC, OC e suas etapas (OC₁, OC₂, OC₃, OC₄ e PC) para a cidade de Londrina.

Variáveis	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Mínimo ($\mu\text{g m}^{-3}$)
BC	0,72	0,69	3,39	0,03
OC	8,77	5,46	24,13	0,44
OC ₁	1,26	1,13	4,42	0,08
OC ₂	3,88	3,47	13,48	0,07
OC ₃	1,91	0,84	5,32	0,13
OC ₄	1,25	0,63	3,54	0,08
PC	0,47	0,20	1,07	0,08

O OC encontrado em Londrina foi 2,3 vezes maior do que o encontrado em Botucatu. E assim como em Botucatu o OC₂ foi a maior fração seguido do OC₃ > OC₁ > OC₄. O PC foi a fração com menor contribuição no OC. Em quatro estações da RMSF, as concentrações de OC variaram entre $2,65 \mu\text{g m}^{-3}$ e $3,37 \mu\text{g m}^{-3}$ (SANTOS *et al.*, 2016), valores bem abaixo do observado em Londrina ($8,77 \mu\text{g m}^{-3}$), mas muito próximo do observado em Botucatu ($3,8 \mu\text{g m}^{-3}$).

Na China, um estudo realizado em dezoito estações apresentou concentrações médias anuais de OC de $3 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ para estações remotas de *background*, $16,1 \pm 5,2 \mu\text{g m}^{-3}$ para estações rurais e $33,1 \pm 9,6 \mu\text{g m}^{-3}$ para estações urbanas (ZHANG *et al.*, 2008). Nesse mesmo estudo foi observada a variação sazonal, sendo que o OC apresentou maiores concentrações durante o inverno e menores durante o verão. No presente estudo a relação observada foi o contrário, ou seja, no inverno as concentrações foram menores (Botucatu) que na primavera (Londrina).

4.2.7.2 Reconstrução da massa

A Tabela 18 mostra a estatística descritiva dos elementos químicos analisados na cidade de Londrina, que juntos explicaram 99 ± 14 % da massa total de $MP_{2.5}$. O OC explicou 73 % da massa, o BC explicou 8 % e os elementos somados explicaram em média 18 %. Com a reconstrução da massa (RM) a explicação dos elementos em torno da massa de $MP_{2.5}$ foi de aproximadamente 134 ± 20 %, com a fração orgânica (OM) em torno de 102 % e os metais em 32 %. A Tabela 19 mostra as concentrações de cada componente após a reconstrução.

Tabela 18 - Estatística descritiva para os elementos obtidos no EDX e sunset durante a amostragem na cidade de Londrina.

Variáveis	Média (ng m⁻³)	Desvio Padrão (ng m⁻³)	Máximo (ng m⁻³)	Mínimo (ng m⁻³)	Porcentagem (%)
MP _{2,5} *	8.58	5.89	32.61	1.75	100
BC*	0.72	0.69	3.39	0.03	8.34
OC*	6.29	2.84	16.43	0.44	73.28
Na	366.45	300.40	1434.14	29.05	4.27
Mg	31.18	25.28	104.05	0.25	0.36
Al	112.15	118.54	575.07	6.27	1.31
Si	130.12	120.94	579.67	8.44	1.52
P	14.12	8.41	35.48	0.77	0.16
S	431.36	220.97	1049.02	58.33	5.03
Cl	9.90	30.02	185.83	0.03	0.12
K	273.14	233.26	1183.21	31.95	3.18
Ca	30.35	19.30	106.03	2.81	0.35
Ti	14.64	11.03	48.47	0.18	0.17
V	0.19	0.19	0.97	0.00	0.00
Cr	0.65	0.43	2.18	0.03	0.01
Mn	4.16	3.55	25.74	0.05	0.05
Fe	124.32	117.38	603.56	16.20	1.45
Ni	0.42	0.20	1.05	0.02	0.00
Cu	3.00	3.60	36.48	0.60	0.03
Zn	5.75	3.44	16.47	0.35	0.07
As	0.66	0.47	2.05	0.00	0.01
Se	0.45	0.33	1.07	0.01	0.01
Br	4.59	1.14	8.84	2.57	0.05
Rb	0.48	0.49	2.39	0.00	0.01
Sr	1.91	1.30	3.87	0.03	0.02
Cd	2.46	1.81	6.94	0.07	0.03
Sb	7.34	5.52	23.66	0.38	0.09
Pb	1.72	1.56	7.91	0.01	0.02

* em $\mu\text{g m}^{-3}$

Tabela 19 - Valores médios obtidos a partir da reconstrução da massa para as espécies consideradas na cidade de Londrina.

Componentes químicos	Equação	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Minerais geológicos	1,89Al x 2,14Si x 1,4Ca x 1,43Fe	0,72
Sulfato	3 x S	1,30
Matéria orgânica	1,4 x OC	8,80

Com exceção do OC todos os outros elementos medidos em Londrina (metais e BC) apresentaram uma contribuição semelhante à observada na cidade de Botucatu. Para entender melhor o comportamento do OC em ambas as estações, seriam necessários mais estudos nessas regiões.

Um estudo realizado em dois túneis da RMSF encontrou uma contribuição de 19,3 % de OC para o túnel de veículos leves (TJQ) e 24,4 % para túnel com predominância de veículos pesados (TRA), percentual bem abaixo do encontrado nas duas estações amostradas neste trabalho. As medidas de EC representaram 14,4 % no JOT e 37,7 % no RT (PEREIRA *et al.*, 2022).

4.2.7.3 Identificação de fontes com a Fatoração de Matriz Positiva (PMF)

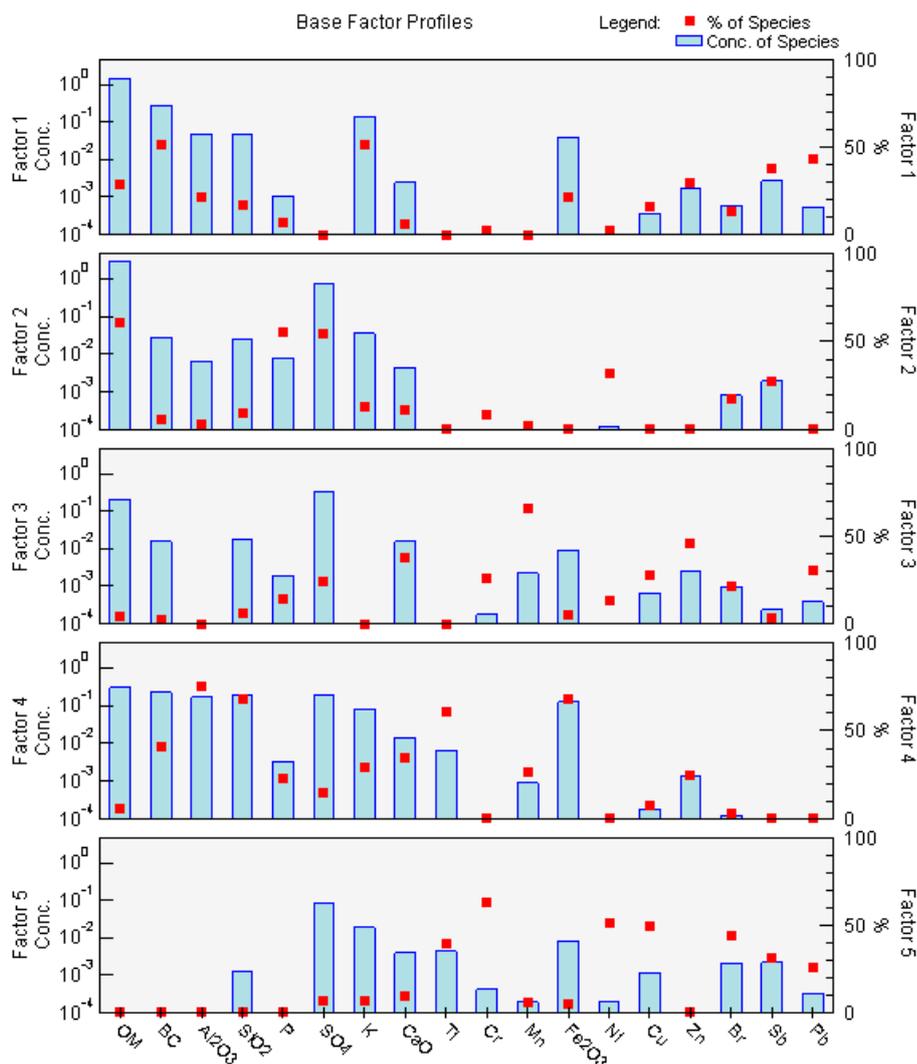
A tabela de entrada no PMF foi aquela obtida a partir da reconstrução da massa, sendo inseridos em um primeiro momento os elementos traços (metais), BC e OM (matéria orgânica). Após alguns testes, nove elementos foram classificados como “*bad*” (V, Se, Sr, Cd, Mg, Rb, As, Na e Cl), quatro como “*weak*” (OM, Sb, Pb e Cr) e o restante permaneceram como “*strong*”. Assim como em Botucatu, a massa do MP_{2,5} também não foi incluída na análise e as contribuições em massa e percentual de cada fator foram obtidos a partir dos resultados gerados pelo software. As configurações usadas no PMF para obtenção do melhor resultado possível estão descritas na Tabela 20.

Tabela 20 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para a cidade de Londrina.

Parâmetros	
N de espécies	28 (9 "bad"; 4 "weak"; 14 "strong")
N de amostras	106
Incerteza do MP, BC e OM	100%, 30% e 60%
Incerteza extra do modelo	15%
Tratamento dos dados faltantes	sub -999 (replace with median)
Amostras excluídas	6% (4 Cu; 2 Mn)
N de fatores	5
N de corridas	20
Base model run	Qrob = Qtrue
Base model run number	4
Análise residual	> 3 (2 CaO; 1 Mn)
Q/Qexp	< 2
Block size	7
Number of BS runs	20
Seed number	65
R-Value	0.6
Unmapped	nenhum
Disp	bom

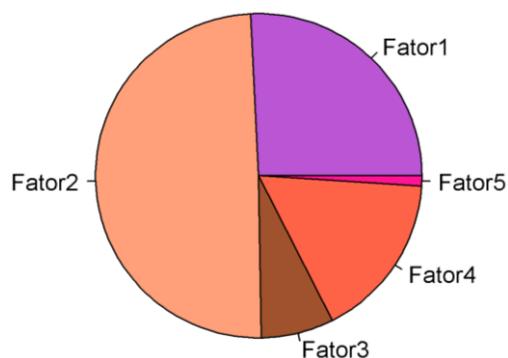
A Figura 62 e a Figura 63 apresentam os resultados obtidos na análise de PMF, trazendo o perfil e a contribuição de cada fonte, respectivamente. Para a cidade de Londrina também foram identificados cinco fatores. O fator 1 explicou 26 % da massa total de MP_{2,5} e foi caracterizada pela presença de OM, BC, K, Pb e Sb. O fator 2 explicou 49 % da massa sendo representado por OM, P, S e Ni. O fator 3 apresentou uma contribuição de 7 % para Ca, Mn, Zn, Pb, Br e Cu. O fator 4 apresentou uma contribuição de 16 % para BC, Al, Si, K, Ti e Fe. E o fator 5 com Cr, Ni, Cu, Br, Sb, Pb e Ti apresentou a menor contribuição com 2 %.

Figura 62 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Londrina.



Fonte: Própria autora.

Figura 63 - Percentual de contribuição dos cinco fatores obtidos na análise do PMF para a cidade de Londrina.



Nota: As contribuições para cada fator foram: fator 1 de $2,03 \mu\text{g m}^{-3}$ (25,55 %); fator 2 de $3,89 \mu\text{g m}^{-3}$ (48,98 %); fator 3 de $0,59 \mu\text{g m}^{-3}$ (7,46 %); fator 4 de $1,30 \mu\text{g m}^{-3}$ (16,41 %); e fator 5 de $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$ (1,60 %).

Fonte: Própria autora.

Analisando os fatores com os dados de direção e velocidade de vento foi feita a identificação das fontes (Figura 64). A Tabela S 3 contém um resumo das fontes e dos elementos encontrados em cada uma das estações.

O fator 1 foi associado a ventos de noroeste/sudoeste para velocidades acima de 4 m s^{-1} . Esse fator pode estar associado às fontes de queima de biomassa e veicular pois observou-se um percentual maior de K e BC, mas também de Pb e Sb. Beal *et al.* (2017) também identificaram uma fonte de queima de biomassa/lixo para as cidades de Londrina (7,6 %) e Maringá (8,6 %), porém sua contribuição foi menor que a observada no presente estudo (25,5 %). Em áreas rurais no centro oeste dos Estados Unidos foi observado uma contribuição de queima de biomassa entre 12 % e 21 % (KUNDU; STONE, 2015).

O fator 2, com o óleo combustível/lubrificante (OM, P, S e Ni) como fonte, apresentou uma probabilidade maior para ventos também de noroeste e sudoeste para velocidades acima de 4 m s^{-1} . Em Botucatu a contribuição por óleo combustível/lubrificante foi menor (27 %) do que o observado em Londrina (49 %). A contribuição da fonte de óleo combustível/lubrificante tem um percentual muito variável de acordo com o local de estudos. Castanho and Artaxo (2001) encontraram baixas contribuições (18 %) para essa fonte em seus estudos no inverno, enquanto que Albuquerque (2005) e Oyama (2010) encontraram contribuições de 44,7 % e 35,9 %, respectivamente. Todos os estudos foram realizados na RMSP em diferentes locais.

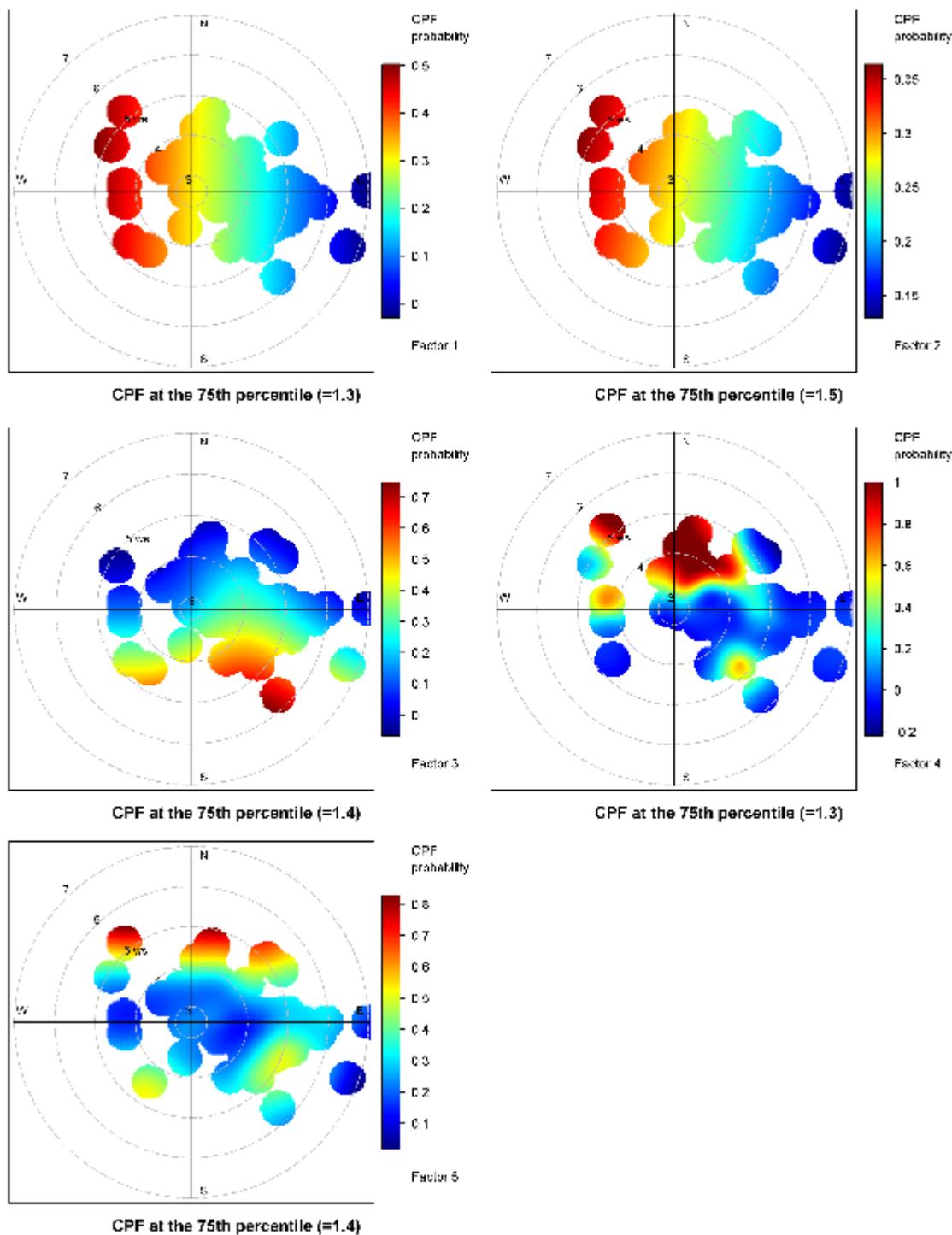
O fator 3 que tem o Ca, Mn, Zn, Pb e Cu como os principais elementos, foi associado a fonte de não exaustão, ou seja, abrasão de freios, pneus, etc. Esse fator apresentou maior probabilidade para ventos de sudeste para velocidades acima de 4 m s^{-1} . Ventos de sudeste podem trazer poluição da área urbana de Londrina e de rodovias. Em Botucatu a contribuição por esse fator foi praticamente o dobro ($\sim 15 \%$) do observado na cidade de Londrina (7,46 %).

A fonte relacionada ao fator 4 é a de ressuspensão do solo, no entanto o BC também pode ser observado, podendo ter uma contribuição de queima de biomassa nesse fator. A contribuição por essa fonte em Londrina foi menor (16,4 %) que a observada em Botucatu (24 %), no entanto, a queima de biomassa teve uma contribuição maior em Londrina pelo fato de ter sido identificada em dois fatores (fator 1 e fator 4). O fator 4 apresentou maior probabilidade para ventos de noroeste e nordeste para velocidades acima de 3 m s^{-1} .

No geral, as fontes veiculares (exaustão, óleo combustível/lubrificante e abrasão de freios/pneus) em Botucatu e Londrina explicaram mais de 50 % da massa do $\text{MP}_{2,5}$, um valor muito acima do encontrado em áreas rurais do centro oeste do Estados Unidos, por exemplo, que apresentaram uma contribuição entre 11 % e 16 % (KUNDU; STONE, 2015). No entanto,

BEAL *et al.* (2017) encontraram uma contribuição de 33,5 % na cidade de Londrina e de 46,2 % na cidade de Maringá, ou seja, valores mais próximos ao encontrado neste estudo.

Figura 64 - Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) referente ao: a) fator 1, b) fator 2, c) fator 3, d) fator 4 e, e) fator 5.



Fonte: Própria autora.

O fator 5 não apresentou uma contribuição significativa (< 2 %) em termos de massa para o MP_{2,5}. Além disso a ausência de BC e OM nesse fator e a presença de Ni, Cr e Pb pode caracterizar essa fonte como industrial (Figura 64). Pereira et al. (2017) identificaram uma contribuição de fonte industrial de 10,5 % em campanhas intensivas (inverno) a partir do Ni, Pb e Cr. A maior probabilidade foi com ventos de nordeste e noroeste para velocidades acima de 4 m s⁻¹. A direção identificada nessa fonte pode estar associada a regiões industriais do interior de SP (termoelétricas), no entanto essa fonte não foi identificada em Botucatu.

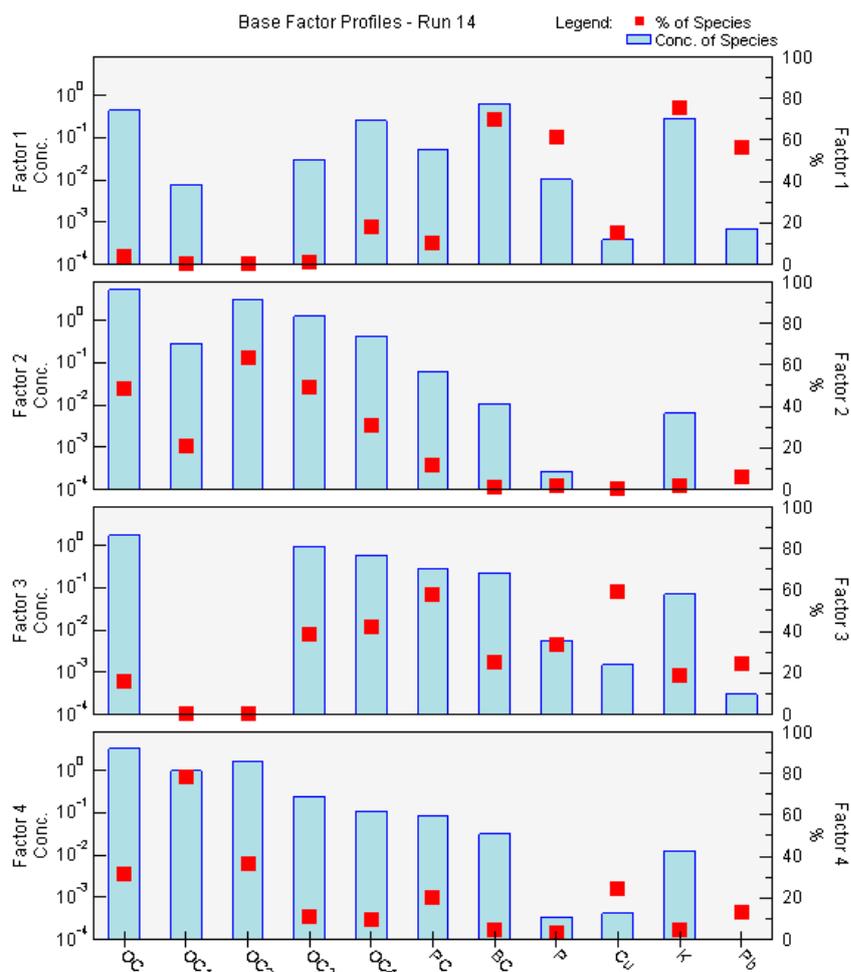
Outras duas rodadas no PMF foram realizadas, a primeira apenas com espécies carbonáceas (Figura S 26) e a segunda com o acréscimo de P, Cu, K e Pb (Figura 65). As configurações utilizadas nas rodadas do PMF também foram descritas e podem ser observadas no Apêndice 2 (Tabela S 4, Tabela S 5).

Na Figura S 26 observa-se os três fatores gerados na análise, sendo o fator 1 associado ao OC₂, o fator 2 ao OC₁ (queima de biomassa) e no último fator ficaram o OC₃, OC₄, PC e BC (emissão veicular). Em Cao *et al.* (2005), o OC₂ apresentou uma contribuição de 47 % em amostras de combustão de carvão, 30 % em amostras de queima de biomassa e 31 % em amostras de veículos motorizados, ou seja, o OC₂ pode ser encontrado em diversas fontes, e por isso definir uma única fonte para o fator 1 não é recomendado. A contribuição de cada fator foi de 53 % para o fator 1, 17 % para o fator 2 e 30 % para o fator 3.

Na Figura 65, observa-se o resultado do PMF com a inclusão de traçadores de fontes, sendo que o fator 1 apresentou maiores contribuições para BC, P, K e Pb (emissão veicular). No fator 2 foi identificado o OC₂ e OC₃, enquanto no fator 3 estão OC₃, OC₄, PC e Cu. Por fim no fator 4 destaca-se o OC₁ (queima de biomassa). O caracterizado com as maiores participações de OC₂, OC₃, OC₄, PC e EC₁ pode representar a exaustão de gasolina (CAO *et al.*, 2005). Por isso os fatores 2 e 3 foram associadas a fonte veicular. A contribuição de cada fator foi de 7 % para o fator 1, 46 % para o fator 2, 17 % para o fator 3 e 30 % para o fator 4.

Após todas as análises realizadas para as estações de Botucatu e Londrina, foi possível observar que a contribuição para a massa foi maior dos fatores associados à fonte veicular (acima de 40 %). A fonte de queima de biomassa também apresentou uma importante contribuição nos resultados apresentados considerando apenas as frações carbonáceas (Botucatu 36 % e Londrina 17 %) e com o acréscimo dos elementos traçadores de fontes (Botucatu 23 % e Londrina 30%).

Figura 65 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF durante a amostragem na cidade de Londrina.



Nota: Para esta rodada foram selecionadas as espécies carbonáceas e alguns elementos traços (P, Cu, K e Pb).

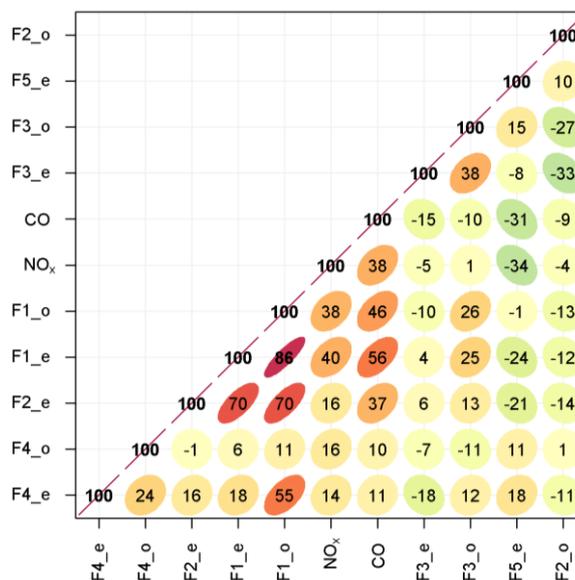
Fonte: Própria autora.

A correlação entre CO, NO_x e os fatores (matriz G) obtidos a partir dos resultados do PMF estão plotadas na Figura 66. Os resultados mostram que as correlações foram mais fortes (r: 0,70) entre F_{1_e} e F_{2_e}, ou seja, entre dois fatores associados a emissões veiculares.

O fator F_{1_o} identificado como emissão veicular apresentou uma forte correlação com o F_{1_e} (r: 0,86) e com o F_{2_e} (r: 0,70). O F_{1_e} foi associado a emissão veicular e queima de biomassa enquanto que o F_{2_e} foi associado a óleo combustível/lubrificante. A boa correlação do F_{1_o} com o F_{1_e} pode indicar uma segunda fonte de queima de biomassa ao F_{1_o}.

As maiores correlações citadas foram entre fatores relacionados à emissão veicular e queima de biomassa, e apesar do F_{1_e} (Figura 62) ter a queima de biomassa como uma das fontes, ele não apresentou correlação com o F_{4_o} (Figura 65) associado ao OC₁, que pela literatura seria uma fonte de queima de biomassa.

Figura 66 - Correlação entre os dados de saída da rodada de PMF para os elementos (Fx_e) e para os compostos orgânicos com os metais (Fx_o) junto com os gases CO e NO_x.



Fonte: Própria autora.

5 CONCLUSÃO E CONSIDERAÇÕES FINAIS

As campanhas realizadas nas cidades de Botucatu e Londrina tiveram como propósito o monitoramento de poluentes atmosféricos (gases e partículas) em regiões com baixa influência de fonte local, mas com alto potencial de impacto de plumas de áreas de queima de biomassa e de grandes centros urbanos. Os poluentes primários (NO_x, CO e SO₂) apresentaram concentrações baixas durante todo o período em ambos os locais, sendo que a concentração de NO_x observada em Londrina foi ainda menor (média de 2,85 ppb) que a observada em Botucatu (média de 3,92 ppb).

Com relação aos poluentes secundários (O₃ e MP_{2,5}) foram observadas concentrações elevadas de O₃ em ambas as estações principalmente durante o período noturno, onde as concentrações tendem a diminuir. Com relação ao MP_{2,5} as concentrações em ambas as cidades também foram baixas, no entanto, em Londrina alguns picos de concentração foram detectados e associados a eventos de transporte de poluentes para a região.

Os resultados observados a partir dos dados de direção e velocidade do vento obtidos pela estação e os gerados pelo modelo Hysplit foram consistentes e mostraram direções de leste (sudeste/nordeste) como as mais frequentes para ambas as estações. Para os poluentes

secundários as fontes potenciais mostraram ser de áreas de queima de biomassa enquanto para os poluentes primários fontes de leste e oeste à estação também foram detectadas.

Apesar dos esforços em escolher locais de amostragem distantes das fontes locais, elas ainda puderam ser detectadas. A maioria dos poluentes apresentou fontes associadas ao transporte regional pois tanto em baixos quanto em altos percentis as concentrações foram associadas a ventos fortes. Quanto maior a velocidade do vento mais os poluentes são dispersados e percorrem em um curto espaço de tempo longas distâncias. Sendo que em ambas as cidades as concentrações mais altas, principalmente de O_3 , foram transportadas de norte/noroeste que são áreas de intensa queima de biomassa, principalmente no inverno. E as concentrações mais baixas foram transportadas principalmente de sudeste para a cidade de Botucatu e de leste para a cidade de Londrina, sendo que a RMSP parece ser a principal fonte de contribuição para ambas as cidades.

Esse transporte foi possível ser quantificado a partir das análises de O_x - NO_x onde uma contribuição regional de até 57,1 % pôde ser identificada na cidade de Botucatu, enquanto para Londrina a contribuição foi predominantemente regional, já que pela análise não foram observadas contribuições locais significativas. Sabe-se que as contribuições locais existem pois foram detectados nos gráficos de CPF, no entanto também foram observadas baixas concentrações de NO_x , ou seja, no local não há NO_x suficiente para a formação de altas concentrações de O_3 .

A fração secundária referente ao $MP_{2,5}$ também foi estimada para ambas as estações. Londrina apresentou um percentual maior (56 %) do que a cidade de Botucatu (39 %), porém essa diferença pode estar mais associada ao período analisado (inverno e primavera) do que propriamente a composição química da atmosfera, no entanto, mais estudos precisariam ser realizados. E por fim a análise de composição química do $MP_{2,5}$ foi feita para que as potenciais fontes fossem determinadas.

As principais fontes encontradas em ambas as estações foram ressuspensão de solo, queima de biomassa e veicular. As fontes veiculares (exaustão, óleo combustível/lubrificante e abrasão de freios/pneus) em Botucatu explicaram 57 % da massa do $MP_{2,5}$, no entanto, em Londrina explicaram 56 % se o fator 1 (queima de biomassa + veicular) não for contabilizado, caso contrário o valor sobe para 82 %. A fonte de ressuspensão de solo/queima de biomassa explicou 24 % da massa em Botucatu e 16 % em Londrina. Em Botucatu foi identificada uma fonte de transporte regional (19 %) devido as características dos compostos observados, enquanto que na cidade de Londrina a fonte industrial foi a menor explicada com 2 %. As fontes associadas a queima de biomassa vieram de direções onde há ocorrência de queimadas

(noroeste), enquanto que a fonte veicular foi observada em diferentes direções inclusive das áreas urbanas de Londrina, Botucatu e RMSP.

Após todas as discussões levantadas, é possível concluir que essas cidades merecem mais estudos, principalmente com relação aos poluentes secundários que foram aqueles que apresentaram maiores concentrações e chegaram a ultrapassar os limites estabelecidos tanto pelo CONAMA quanto pela OMS. O transporte regional foi fundamental para o aumento das concentrações de MP e O₃, e a RMSP assim como as áreas de queima de biomassa foram as que mais contribuíram. Com os recordes de queimadas ocorrendo todo ano, a preocupação em torno dessa fonte aumenta, e estudos em torno dessas regiões devem ser mais explorados.

6 TRABALHOS FUTUROS

Apesar de algumas limitações e dos problemas que surgem em trabalhos de campo, ambas as cidades apresentaram resultados interessantes. Para trabalhos futuros sugere-se que as amostragens sejam realizadas novamente de forma simultânea (ou em anos diferentes) e durante o período de inverno, principalmente entre os meses de junho a setembro, por serem períodos de baixa precipitação e com aumento no número de focos de queimada.

Outro ponto a ser destacado é a utilização de equipamentos iguais para amostragem de tipos de filtros e análises diferentes, pois leva a uma redução de erros nas medidas de concentração. Além disso, análises dos íons e de outros compostos orgânicos (HPAs e monossacarídeos) presentes nos filtros podem auxiliar na identificação de fontes e melhorar a caracterização da composição química do local.

Por fim, a ausência de dados de EC em ambas as estações impossibilitou análises interessantes como a razão entre OC/EC, para a identificação do tipo de combustível, por exemplo, e estimativas das frações primárias e secundárias dos aerossóis orgânicos. Uma opção seria medições acumuladas a cada dois dias para que as concentrações ficassem acima do limite de detecção do equipamento.

REFERÊNCIAS

ADON, M.; GALY-LACAU, C.; YOBOUÉ, V.; DELON, C.; LACAU, J. P.; CASTERA, P.; GARDRAT, E.; PIENAAR, J.; OURABI, H. A.; LAOUALI, D.; DIOP, B.; SIGHA-NKAMDJOU, L.; AKPO, A.; TATHY, J. P.; LAVENU, F.; MOUGIN, E. Long Term Measurements of Sulfur Dioxide, Nitrogen Dioxide, Ammonia, Nitric Acid and Ozone in Africa Using Passive Samplers. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 7467–7487, 2010.

AHRENS, C. D. Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere. **Book Chapter**, p. 473, 2008. Disponível em: <<http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=2Yn29IFukbgC&oi=fnd&pg=PR15&dq=essentials+of+meteorology&ots=iBxgsf8asu&sig=7misqI0COKj-LVylFvWpyVuZ8o>>.

ALBUQUERQUE, T. T. de A. **Fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003**. 2005. 2005.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; ROCHA, G. O. Influence of Sugar Cane Burning on Aerosol Soluble Ion Composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 5025–5038, 2004.

ALMEIDA, D. S.; DA COSTA, S. C.; RIBEIRO, M.; MOREIRA, C. A. B.; BEAL, A.; SQUIZZATO, R.; RUDKE, A. P.; RAFEE, S. A. A.; MARTINS, J. A.; PALIOTO, G. F.; KUMAR, P.; MARTINS, L. D. Genotoxic Effects of Daily Personal Exposure to Particle Mass and Number Concentrations on Buccal Cells. **Atmospheric Environment**, v. 176, 2018.

ALVES, C.; NUNES, T.; SILVA, J.; DUARTE, M. Comfort Parameters and Particulate Matter (PM10 and PM2.5) in School Classrooms and Outdoor Air. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, n. 5, p. 1521–1535, 2013.

ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; CORRÊA, S. M.; CHIQUETTO, J. B.; SANTOS, G. M.; ROSSATTI, C. de S.; PRETTO, A.; ROZANTE, J. R.; FIGUEROA, S. N.; PENDHARKAR, J.; NOBRE, P. Determining VOCs Reactivity for Ozone Forming Potential in the Megacity of São Paulo. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, n. 9, p. 2460–2474, 2018.

ALVIM, D. S.; GATTI, L. V.; DOS SANTOS, M. H.; YAMAZAKI, A. Studies of the Volatile Organic Compounds Precursors of Ozone in São Paulo City. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 2, p. 189–196, 2011.

AMATO, F.; ALASTUEY, A.; KARANASIOU, A.; LUCARELLI, F.; NAVA, S.; CALZOLAI, G.; SEVERI, M.; BECAGLI, S.; GIANELLE, V. L.; COLOMBI, C.; ALVES, C.; CUSTÓDIO, D.; NUNES, T.; CERQUEIRA, M.; PIO, C.; ELEFThERIADIS, K.; DIAPOULI, E.; RECHE, C.; MINGUILLÓN, C.; MANOUSAKAS, M.; MAGGOS, T.; VRATOLIS, S.; HARRISON, R. M.; QUEROL, X. AIRUSE-LIFE+: A Harmonized PM Speciation and Source Apportionment in Five Southern European Cities. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 3289–3309, 2016.

ANDRADE, M. de F.; DE MIRANDA, R. M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; DE ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. Vehicle Emissions and PM 2.5 Mass Concentrations in Six Brazilian Cities. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 5, n. 1, p. 79–88, 2012.

ANDRADE, M. de F.; KUMAR, P.; FREITAS, E. D. de; YNOUE, R. Y.; MARTINS, J.; MARTINS, L. D.; NOGUEIRA, T.; PEREZ-MARTINEZ, P.; DE MIRANDA, R. M.; ALBUQUERQUE, T.; GONÇALVES, F. L. T.; OYAMA, B.; ZHANG, Y. **Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives** *Atmospheric Environment* 2017.

ANDRADE, M. de F.; ORSINI, C.; WILLY, M. Relation between Aerosol Sources and Meteorological Parameters for Inhalable Atmospheric Particles in São Paulo, Brazil.

Atmospheric Environment, v. 28, n. 14, p. 2307–2315, 1994.

ANJOS, M.; TARGINO, A. C.; KRECL, P.; OUKAWA, G. Y.; BRAGA, R. F. Analysis of the Urban Heat Island under Different Synoptic Patterns Using Local Climate Zones. **Building and Environment**, v. 185, n. September, 2020.

ARANA, A. Aerossóis Atmosféricos Na Amazônia : Composição. **PhD**, p. 153, 2014.

ARBEX, M. A.; ALBERTO, L.; PEREIRA, A.; CARVALHO-OLIVEIRA, R.; HILÁRIO, P.; LUÍS, A.; BRAGA, F. The Effect of Air Pollution on Pneumonia-Related Emergency Department Visits in a Region of Extensive Sugar Cane Plantations : A 30-Month Time-Series Study. p. 669–674, 2014.

ARBEX, M. A.; CANÇADO, J. E. D.; PEREIRA, L. A. A.; BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. do N. Biomass Burning and Health Effects. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, v. 30, p. 158–175, 2004.

ARBEX, M. A.; MARTINS, L. C.; OLIVEIRA, R. C. de; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, F. F. F.; CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. do N.; BRAGA, A. L. F. Air Pollution from Biomass Burning and Asthma Hospital Admissions in a Sugar Cane Plantation Area in Brazil. **Journal of Epidemiology and Community Health**, v. 61, p. 395–400, 2007.

BAO, M.; CAO, F.; CHANG, Y.; ZHANG, Y.; GAO, Y.; LIU, X.; ZHANG, Y.; ZHANG, W.; TANG, T.; XU, Z.; LIU, S.; LEE, X.; LI, J.; ZHANG, G. Characteristics and Origins of Air Pollutants and Carbonaceous Aerosols during Wintertime Haze Episodes at a Rural Site in the Yangtze River. **Atmospheric Pollution Research**, v. 8, n. 5, p. 900–911, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2017.03.001>>.

BEAL, A. **Avaliação inorgânica de material particulado atmosférico inalável na região norte do Paraná** 2015.

BEAL, A.; BUFATO, C. A.; DE ALMEIDA, D. S.; SQUIZZATO, R.; ZEMIANI, A.; VERNILO, N.; BATISTA, C. E.; SALVADOR, G.; BORGES, D. L. G.; SOLCI, M. C.; DA SILVA, A. F.; MARTINS, J. A.; MARTINS, L. D. Inorganic Chemical Composition of Fine Particulates in Medium-Sized Urban Areas: A Case Study of Brazilian Cities. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 17, n. 4, 2017.

BELIS, C. A.; KARAGULIAN, F.; LARSEN, B. R.; HOPKE, P. K. Critical Review and Meta-Analysis of Ambient Particulate Matter Source Apportionment Using Receptor Models in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 69, p. 94–108, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>>.

BOIAN, C.; ANDRADE, M. de F. Characterization of Ozone Transport among Metropolitan Regions. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, n. 2, p. 229–242, 2012.

BOUCHER, O. **Atmospheric aerosols: properties and climate impacts**. [s.l.: s.n.].v. 10322 p.

BRITO, J.; RIZZO, L. V.; HERCKES, P.; VASCONCELLOS, P. C.; CAUMO, S. E. S.; FORNARO, A.; YNOUE, R. Y.; ARTAXO, P. Physical – Chemical Characterisation of the Particulate Matter inside Two Road Tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. p. 12199–12213, 2013.

BROWN, S. G.; EBERLY, S.; PAATERO, P.; NORRIS, G. A. Methods for Estimating Uncertainty in PMF Solutions: Examples with Ambient Air and Water Quality Data and Guidance on Reporting PMF Results. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 626–635, 2015.

CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; ARBEX, M. A.; ZANOBETTI, A.; BRAGA, A. L. F. The Impact of Sugar Cane–Burning Emissions on the Respiratory System of Children and the Elderly. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 5, p. 725–729, 2006.

CAO, J. J.; WU, F.; CHOW, J. C.; LEE, S. C.; LI, Y.; CHEN, S. W.; AN, Z. S.; FUNG, K. K.; WATSON, J. G.; ZHU, C. S.; LIU, S. X. Characterization and Source Apportionment of

Atmospheric Organic and Elemental Carbon during Fall and Winter of 2003 in Xi'an, China. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 5, n. 11, p. 3127–3137, 2005.

CARSLAW, D. The Openair Manual — Open-Source Tools for Analysing Airpollution Data. n. November, p. 224, 2019. Disponível em: <<https://davidcarslaw.com/files/openairmanual.pdf>>.

CARVALHO, A. M.; KRECL, P.; TARGINO, A. C. Variations in Individuals' Exposure to Black Carbon Particles during Their Daily Activities: A Screening Study in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, p. 18412–18423, 2018.

CARVALHO, V. S. B.; FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; MAZZOLI, C. R.; ANDRADE, M. de F. Air Quality Status and Trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a Result of Emission Control Policies. **Environmental Science and Policy**, v. 47, p. 68–79, 2015.

CASTANHO, D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and Summertime São Paulo Aerosol Source Apportionment Study. v. 35, p. 4889–4902, 2001.

CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo - 2018**. Available online: <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>. [s.l: s.n.].

CETESB. Relatório Da Qualidade Do Ar No Estado de São Paulo - 2019. 2020.

CETESB. Relatório Da Qualidade Do Ar No Estado de São Paulo - 2020. 2021.

CETESB. Poluentes. 2022. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>>.

CHANG, S. C.; LEE, C. Te. Secondary Aerosol Formation through Photochemical Reactions Estimated by Using Air Quality Monitoring Data in Taipei City from 1994 to 2003. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 19, p. 4002–4017, 2007.

CHOW, J. C.; LOWENTHAL, D. H.; CHEN, L. W. A.; WANG, X.; WATSON, J. G. Mass Reconstruction Methods for PM_{2.5}: A Review. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 8, n. 3, p. 243–263, 2015.

CHOW, J. C.; WATSON, J. G. Chemical Analyses of Particle Filter Deposition. **Aerosols Handbook: Measurement Dosimetry, and Health Effects**, p. 179–204, 2012.

CLAPP, L. J.; JENKIN, M. E. Analysis of the Relationship between Ambient Levels of O₃, NO₂ and NO as a Function of NO_x in the UK. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 36, p. 6391–6405, 2001.

CURTIS, L.; REA, W.; SMITH-WILLIS, P.; FENYVES, E.; PAN, Y. Adverse Health Effects of Outdoor Air Pollutants. **Environment International**, v. 32, n. 6, p. 815–830, 2006.

DETRAN. **Estatísticas de trânsito**. Disponível em: <<http://www.detran.sp.gov.br/wps/portal/portaldetran/detran/estatisticatransito/3a410653-0dd2-45df-a324-bdfc4711d988>>.

EMYGDIO, A. P. M. **Caracterização do aerossol biogênico primário na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo**. 2021. 2021.

EPE. Análise de Conjuntura Dos Biocombustíveis – Ano 2020. p. 1–87, 2021.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Particles in the Troposphere. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**, p. 349–435, 2000.

FRANCISCO, A. P.; ALVIM, D. de S.; GATTI, L. V.; PESQUERO, C. R.; ASSUNÇÃO, J. V. de. Ozônio Troposférico e Compostos Orgânicos Voláteis Em Região Impactada Pela Agroindústria Canavieira. v. 39, n. 10, p. 1177–1183, 2016.

FRANZIN, B. T.; GUIZELLINI, F. C.; BABOS, D. V. De; PASTRE, A.; MARCHI, M. R. R.; HOJO, O.; FERTONANI, F. L.; OLIVEIRA, C. M. R. R. Characterization of Atmospheric Aerosol (PM₁₀ and PM_{2.5}) from a Medium Sized City in São Paulo State, Brazil. v. 9, 2019.

FREITAS, A. de M.; MARTINS, L. D.; SOLCI, M. C. Size-Segregated Particulate Matter and Carboxylic Acids over Urban and Rural Sites in Londrina City, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 921–930, 2012.

GAMARRA, N. L. R.; CORRÊA, M. de P.; TARGINO, A. C. Utilização de Sensoriamento Remoto Em Análises de Albedo e Temperatura de Superfície Em Londrina-PR: Contribuição Para Estudos de Ilha de Calor Urbana. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 29, p. 537–550, 2014.

GAVIDIA-CALDERÓN, M.; VARA-VELA, A.; CRESPO, N. M.; ANDRADE, M. F. Impact of Time-Dependent Chemical Boundary Conditions on Tropospheric Ozone Simulation with WRF-Chem: An Experiment over the Metropolitan Area of São Paulo. **Atmospheric Environment**, v. 195, p. 112–124, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.09.026>>.

GRIGORATOS, T.; MARTINI, G. Brake Wear Particle Emissions: A Review. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 2491–2504, 2015.

GUO, Y. Size Distribution Characteristics of Carbonaceous Aerosol in a Rural Location in Northwestern China. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 9, p. 193–200, 2016.

HAKAMI, A.; HARLEY, R. A.; MILFORD, J. B.; ODMAN, M. T.; RUSSELL, A. G. Regional, Three-Dimensional Assessment of the Ozone Formation Potential of Organic Compounds. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 1, p. 121–134, 2004.

HARRISON, R. M.; JONES, A. M.; LAWRENCE, R. G. A Pragmatic Mass Closure Model for Airborne Particulate Matter at Urban Background and Roadside Sites. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4927–4933, 2003.

HETEM, I. G. **Quantificação da contribuição veicular para as concentrações atmosféricas de material particulado fino e black carbon em São Paulo**. 2014. 2014.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Botucatu**.

IBGE. **Cidades e Estado. Londrina**. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr/londrina.html>>.

IDR. Dados Meteorológicos Históricos e Atuais. 2022. Disponível em: <<http://www.idrparana.pr.gov.br/system/files/publico/agrometeorologia/medias-historicas/Londrina.pdf>>.

IEMA. Qualidade Do Ar No Município de São Paulo. p. 1–14, 2022.

INMETRO. Guidance in Validation of Analytical Methods. **Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia**, p. 31, 2016. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf>.

INPE. **Focos por estado (72.587 focos, de 2019/06/01 a 2019/08/31)**. Disponível em: <<https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/bdqueimadas#graficos>>.

INVESTSP. Agência Paulista de Promoção de Investimentos e Competitividade. Cana-de-Açúcar. 2021. Disponível em: <<https://www.investe.sp.gov.br/setores-de-negocios/agronegocios/cana-de-acucar/>>.

IPARDES. Paraná Em Perspectiva. 2020. Disponível em: <http://www.ipardes.pr.gov.br/sites/ipardes/arquivos_restritos/files/documento/2020-11/PARANA_EM_PERSPECTIVA_2019_20.pdf>.

IPARDES. Caderno Eststístico: Município de Londrina. 2021. Disponível em: <<http://www.ipardes.gov.br/cadernos/MontaCadPdf1.php?Municipio=86000&btOk=ok>>.

JAIN, C. D.; RATNAM, M. V.; MADHAVAN, B. L.; SIINDHU, S.; KUMAR, A. H. Impact of Regional Transport on Total Ox (NO₂ + O₃) Concentrations Observed at a Tropical Rural Location. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, 2022.

JIA, M.; ZHAO, T.; CHENG, X.; GONG, S.; ZHANG, X.; TANG, L.; LIU, D.; WU, X.; WANG, L.; CHEN, Y. Inverse Relations of PM_{2.5} and O₃ in Air Compound Pollution between Cold and Hot Seasons over an Urban Area of East China. **Atmosphere**, v. 8, n. 59, p. 1–12, 2017.

JÚNIOR, R. S. da S.; OLIVEIRA, M. G. L. de; ANDRADE, M. de F.

Weekend/Weekday Differences in Concentrations of Ozone, NO_x, and Non-Methane Hydrocarbon in the Metropolitan Area of São Paulo. n. 2, p. 100–110, 2009.

KAWASHIMA, A. B. Desenvolvimento de Um Inventário de Emissões Atmosféricas Por Fontes Fixas Para o Brasil. p. 106, 2015.

KRECL, P.; CR, A.; WIESE, L.; KETZEL, M.; PAULA, M. De. Screening of Short-Lived Climate Pollutants in a Street Canyon in a Mid-Sized City in Brazil. v. 7, p. 1022–1036, 2016.

KRECL, P.; TARGINO, A. C.; LANDI, T. P.; KETZEL, M. Determination of Black Carbon, PM_{2.5}, Particle Number and NO_x Emission Factors from Roadside Measurements and Their Implications for Emission Inventory Development. **Atmospheric Environment**, v. 186, n. January, p. 229–240, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.042>>.

KUMAR, A.; SINGH, S.; KUMAR, N.; SINGH, N.; KUMAR, K.; CHOURASIYA, S. Assessment of Carbonaceous Fractions in Ambient Aerosols at High Altitude and Lowland Urban Locations of Kumaon Province, Indian Himalaya. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 1, p. 1–14, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42452-020-04010-4>>.

KUNDU, S.; STONE, E. A. Composition and Sources of Fine Particulate Matter across Urban and Rural Sites in the Midwestern United States. **Environmental Science: Processes and Impacts**, v. 16, n. 6, p. 1360–1370, 2015.

LARA, L. L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S. B. Properties of Aerosols from Sugar-Cane Burning Emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 4627–4637, 2005.

LEE, A. K. Y.; CHAN, C. K.; FANG, M.; LAU, A. P. S. The 3-Hydroxy Fatty Acids as Biomarkers for Quantification and Characterization of Endotoxins and Gram-Negative Bacteria in Atmospheric Aerosols in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 37, p. 6307–6317, 2004.

MARTINS, L. D.; HALLAK, R.; ALVES, R. C.; DE ALMEIDA, D. S.; SQUIZZATO, R.; MOREIRA, C. A. B.; BEAL, A.; DA SILVA, I.; RUDKE, A.; MARTINS, J. A. Long-Range Transport of Aerosols from Biomass Burning over Southeastern South America and Their Implications on Air Quality. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 18, n. 7, p. 1734–1745, 2018.

MARTINS, L. D.; JÚNIOR, C. R. da S.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. L. N.; SOUSA, E. T.; ANDRADE, J. B. de. Particle Emission from Heavy-Duty Engine Fuelled with Blended Diesel and Biodiesel. v. 184, p. 2663–2676, 2012.

MENARES, C.; GALLARDO, L.; KANAKIDOU, M.; SEGUEL, R.; HUNEEUS, N. Increasing Trends (2001–2018) in Photochemical Activity and Secondary Aerosols in Santiago, Chile. **Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology**, v. 72, n. 1, p. 1–18, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/16000889.2020.1821512>>.

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSBERGER, U.; BEY, I.; BLAKE, N.; BLAKE, R. S.; CARSLAW, K.; COOPER, O. R.; DENTENER, F.; FOWLER, D.; FRAGKOU, E.; FROST, G. J.; GENEROSO, S.; GINOUX, P.; GREWE, V.; GUENTHER, A.; HANSSON, H. C.; HENNE, S.; HJORTH, J.; HOFZUMAHAUS, A.; HUNTRIESER, H.; ISAKSEN, I. S. A.; JENKIN, M. E.; KAISER, J.; KANAKIDOU, M.; KLIMONT, Z.; KULMALA, M.; LAJ, P.; LAWRENCE, M. G.; LEE, J. D.; LIOUSSE, C.; MAIONE, M.; MCFIGGANS, G.; METZGER, A.; MIEVILLE, A.; MOUSSIOPOULOS, N.; ORLANDO, J. J.; O'DOWD, C. D.; PALMER, P. I.; PARRISH, D. D.; PETZOLD, A.; PLATT, U.; PÖSCHL, U.; PRÉVÔT, A. S. H.; REEVES, C. E.; REIMANN, S.; RUDICH, Y.; SELLEGRI, K.; STEINBRECHER, R.; SIMPSON, D.; TEN BRINK, H.; THELOKE, J.; VAN DER WERF, G.

R.; VAUTARD, R.; VESTRENG, V.; VLACHOKOSTAS, C.; VON GLASOW, R. Atmospheric Composition Change - Global and Regional Air Quality. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 33, p. 5268–5350, 2009.

MOREIRA, C. A. B.; SQUIZZATO, R.; BEAL, A.; DE ALMEIDA, D. S.; RUDKE, A. P.; RIBEIRO, M.; ANDRADE, M. de F.; KUMAR, P.; MARTINS, L. D. Natural Variability in Exposure to Fine Particles and Their Trace Elements during Typical Workdays in an Urban Area. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 63, n. June, p. 333–346, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trd.2018.06.010>>.

NASCIMENTO, V. F. Técnicas Analíticas Nucleares de Fluorescência de Raios X Por Dispersão de Energia (Ed-Xrf) e Por Reflexão Total (Txrf). p. 1–32, 1999.

NGOASHENG, M.; BEUKES, J. P.; ZYL, P. G. Van; SWARTZ, J.; LOATE, V.; KRISJAN, P.; MPAMBANI, S.; KULMALA, M.; VAKKARI, V.; LAAKSO, L. Assessing SO₂, NO₂ and O₃ in Rural Areas of the North West Province. **Clean Air Journal**, v. 31, n. 1, p. 1–14, 2021.

NOAA. HYSPLIT Cheat Sheet. p. 1–12, 2020. Disponível em: <https://www.ready.noaa.gov/documents/ppts/Cheat_Sheet_2020.pdf>.

NORY, R. M.; FIGUEIREDO, A. M. G.; SOUTO-OLIVEIRA, C. E.; BABINSKI, M. Urban Contamination Sources in Tunnel Dusts from São Paulo City: Elemental and Isotopic Characterization. **Atmospheric Environment**, v. 254, n. January, 2021.

NOTARIO, A.; BRAVO, I.; ADAME, J. A.; DÍAZ-DE-MERA, Y.; ARANDA, A.; RODRÍGUEZ, A.; RODRÍGUEZ, D. Analysis of NO, NO₂, NO_x, O₃ and Oxidant (OX=O₃+NO₂) Levels Measured in a Metropolitan Area in the Southwest of Iberian Peninsula. **Atmospheric Research**, v. 104–105, n. 2, p. 217–226, 2012.

OBSERVATÓRIO DA CANA. **Área cultivada com cana-de-açúcar - área total por estado**. Disponível em: <<https://observatoriodacana.com.br/historico-de-area-ibge.php?idMn=33&tipoHistorico=5&acao=visualizar&idTabela=2381&produto=Área+Plantada&anoIni=2018&anoFim=2018&estado=SP>>.

ORLANDO, J. P.; ALVIM, D. S.; YAMAZAKI, A.; CORRÊA, S. M.; GATTI, L. V. Ozone Precursors for the São Paulo Metropolitan Area. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 7, p. 1612–1620, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.060>>.

OYAMA, B. S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. 2010. 2010.

PAATERO, P.; EBERLY, S.; BROWN, S. G.; NORRIS, G. A. Methods for Estimating Uncertainty in Factor Analytic Solutions. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 7, n. 3, p. 781–797, 2014.

PANCHOLI, P.; KUMAR, A.; BIKUNDIA, D. S.; CHOURASIYA, S. An Observation of Seasonal and Diurnal Behavior of O₃-NO_x Relationships and Local/Regional Oxidant (Ox = O₃ + NO₂) Levels at a Semi-Arid Urban Site of Western India. **Sustainable Environment Research**, v. 28, p. 79–89, 2018.

PATTINSON, W.; TARGINO, A. C.; GIBSON, M. D.; KRECL, P.; CIPOLI, Y.; SÁ, V. Quantifying Variation in Occupational Air Pollution Exposure within a Small Metropolitan Region of Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 182, n. February, p. 138–154, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.011>>.

PENG, R. D.; BELL, M. L.; GEYH, A. S.; MCDERMOTT, A.; ZEGER, S. L.; SAMET, J. M. Emergency Admissions for Cardiovascular and Respiratory Diseases and the Chemical Composition of Fine Particle Air Pollution. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 6, p. 957–963, 2009.

PEREIRA, G. M.; NOGUEIRA, T.; KAMIGAUTI, L. Y.; DOS SANTOS, D. M.; NASCIMENTO, E. Q. M.; MARTINS, J. V.; VICENTE, A.; ARTAXO, P.; ALVES, C.; DE

CASTRO VASCONCELLOS, P.; DE FATIMA ANDRADE, M. Particulate Matter Fingerprints in Biofuel Impacted Tunnels in South America's Largest Metropolitan Area. **Science of The Total Environment**, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159006>>.

PEREIRA, G. M.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; SANTOS, A. G.; XIAN, H.; HILLAMO, R.; ALVES, C. A.; ANDRADE, J. B. de; ROCHA, G. O. Da; KUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; ANDRADE, M. D. F.; VASCONCELLOS, P. D. C. Particulate Pollutants in the Brazilian City of São Paulo: 1-Year Investigation for the Chemical Composition and Source Apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 19, p. 11943–11969, 2017.

PESTANA, P. R. da S.; BRAGA, A. L. F.; RAMOS, E. M. C.; OLIVEIRA, A. F. de; OSADNIK, C. R.; FERREIRA, A. D.; RAMOS, D. Effects of Air Pollution Caused by Sugarcane Burning in Western São Paulo on the Cardiovascular System. **Revista de Saúde Pública**, v. 51:13, n. 2, p. 1–8, 2017.

PETZOLD, A.; OGREN, J. A.; FIEBIG, M.; LAJ, P.; LI, S.-M.; BALTENSPERGER, U.; HOLZER-POPP, T.; KINNE, S.; PAPPALARDO, G.; SUGIMOTO, N.; WEHRLI, C.; WIEDENSOHLER, A.; ZHANG, X.-Y. Recommendations for Reporting “Black Carbon” Measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, p. 8365–8379, 2013.

REFF, A.; EBERLY, S. I.; BHAVE, P. V. Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 57, n. 2, p. 146–154, 2007.

RFA. **Renewable Fuels Association. Annual World Fuel Ethanol Production (Mil. Gal.)**. Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/statistics/annual-ethanol-production/>>.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. de F. The Influence of Meteorological Conditions on the Behavior of Pollutants Concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 116, n. 2, p. 257–263, 2002.

SANTOS, D. A. M. dos; BRITO, J. F.; GODOY, J. M.; ARTAXO, P. Ambient Concentrations and Insights on Organic and Elemental Carbon Dynamics in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 144, p. 226–233, 2016.

SANTOS JUNIOR, D. A. M. dos. Emissões Veiculares Em São Paulo: Quantificação de Fontes Com Modelos Receptores e Caracterização Do Material Carbonáceo. p. 137, 2015.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. *In*: New York: John Wiley & Sons, Inc, 2006.

SHRIVASTAVA, M.; CAPP, C. D.; FAN, J.; GOLDSTEIN, A. H.; GUENTHER, A. B.; JIMENEZ, J. L.; KUANG, C.; LASKIN, A.; MARTIN, S. T.; NG, N. L.; PETAJA, T.; PIERCE, J. R.; RASCH, P. J.; ROLDIN, P.; SEINFELD, J. H.; SHILLING, J.; SMITH, J. N.; THORNTON, J. A.; VOLKAMER, R.; WANG, J.; WORSNOP, D. R.; ZAVERI, R. A.; ZELENYUK, A.; ZHANG, Q. Recent Advances in Understanding Secondary Organic Aerosol: Implications for Global Climate Forcing. **Reviews of Geophysics**, v. 55, n. 2, p. 509–559, 2017.

SILLMAN, S. The Relation between Ozone, NO_x and Hydrocarbons in Urban and Polluted Rural Environments. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 1821–1845, 1999.

SILVA, C. M.; ARBILLA, G. Urbanization and the Challenges in the Characterization of Air Quality. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1898–1914, 2018.

SILVA, J. R. da; COELHO, P. J.; CASER, D. V.; BUENO, C. R. F.; BINI, D. L. de C.; PINATI, E. **Estimativa Preliminar do Valor da Produção Agropecuária do Estado de São Paulo para 2019**. Disponível em: <<http://www.iea.agricultura.sp.gov.br/out/TerTexto.php?codTexto=14732>>.

SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P. D. C.; LEE, H.; AURELA, M.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ Collected at Urban Sites in Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 14, n. 1, p. 168–176, 2014. Disponível em:

<http://www.aaqr.org/Doi.php?id=15_AAQR-13-03-OA-0071&v=14&i=1&m=2&y=2014>.

SQUIZZATO, R.; NOGUEIRA, T.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; ASTOLFO, R.; MACHADO, C. B.; ANDRADE, M. de F.; FREITAS, E. D. de. Beyond Megacities: Tracking Air Pollution from Urban Areas and Biomass Burning in Brazil. **npj Climate and Atmospheric Science**, v. 4, n. 1, p. 1–7, 2021.

STEIN, A. F.; DRAXLER, R. R.; ROLPH, G. D.; STUNDER, B. J. B.; COHEN, M. D.; NGAN, F. NOAA's Hysplit Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. **American Meteorological Society**, n. December, p. 2059–2078, 2015.

SUNLAB. **OCEC Lab Instrument**. Disponível em: <<https://sunlab.com/wp-content/uploads/Lab-Instrument-brochure.pdf>>.

TANNER, P. A.; HOI-LING, M. A.; YU, P. K. N. Fingerprinting Metals in Urban Street Dust of Beijing, Shanghai, and Hong Kong. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 19, p. 7111–7117, 2008.

TARGINO, A. C.; CORAIOLA, G. C.; KRECL, P. Green or Blue Spaces? Assessment of the Effectiveness and Costs to Mitigate the Urban Heat Island in a Latin American City. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 136, p. 971–984, 2019.

TARGINO, A. C.; GIBSON, M. D.; KRECL, P.; RODRIGUES, M. V. C.; SANTOS, M. M. dos; CORRÊA, M. de P. Hotspots of Black Carbon and PM_{2.5} in an Urban Area and Relationships to Traffic Characteristics. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 475–486, 2016.

TARGINO, A. C.; HARRISON, R. M.; KRECL, P.; GLANTZ, P.; DE LIMA, C. H.; BEDDOWS, D. Surface Ozone Climatology of South Eastern Brazil and the Impact of Biomass Burning Events. **Journal of Environmental Management**, v. 252, n. May, p. 1–12, 2019.

TARGINO, A. C.; KRECL, P. Local and Regional Contributions to Black Carbon Aerosols in a Mid-Sized City in Southern Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 16, p. 125–137, 2016.

TARGINO, A. C.; KRECL, P.; CORAIOLA, G. C. Effects of the Large-Scale Atmospheric Circulation on the Onset and Strength of Urban Heat Islands: A Case Study. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 117, p. 73–87, 2014.

UN. **United Nations. World Urbanization Prospects: The 2018 Revision**. [s.l: s.n.]

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A. M. Organic Aerosols in a Brazilian Agro-Industrial Area: Speciation and Impact of Biomass Burning. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 271–279, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.10.008>>.

URIA-TELLAETXE, I.; CARSLAW, D. C. Conditional Bivariate Probability Function for Source Identification. **Environmental Modelling and Software**, v. 59, p. 1–9, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envsoft.2014.05.002>>.

US-EPA. EPA Positive Matrix Factorization (PM F) 5.0 Fundamentals and User Guide. **Environmental Protection Agency Office of Research and Development, Publishing House Washington, DC 20460**, p. 136, 2014.

VENEROS, E. M. M. **Impacto das queimas de biomassa na qualidade do ar de cidades da Bolívia**. 2021. 2021.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science: an introductory survey**. [s.l: s.n.]

WANG, W.; A, R. Van Der; DING, J.; WEELE, M. Van; CHENG, T. Spatial and Temporal Changes of the Ozone Sensitivity in China Based on Satellite and Ground-Based Observations. n. 2, p. 1–24, 2020.

WATSON, J. G.; CHOW, J. C.; CHEN, L.-W. A. **Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons**. [s.l: s.n.]v. 565–102 p.

WEATHERSPARK. **Clima e condições meteorológicas médias em Botucatu no**

ano todo. Disponível em: <<https://pt.weatherspark.com/>>.

WHO. 9 out of 10 People Worldwide Breathe Polluted Air, but More Countries Are Taking Action. 2018. Disponível em: <<https://www.who.int/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>>.

WHO. New WHO Global Air Quality Guidelines Aim to Save Millions of Lives from Air Pollution. 2021. Disponível em: <<https://www.who.int/news/item/22-09-2021-new-who-global-air-quality-guidelines-aim-to-save-millions-of-lives-from-air-pollution>>.

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

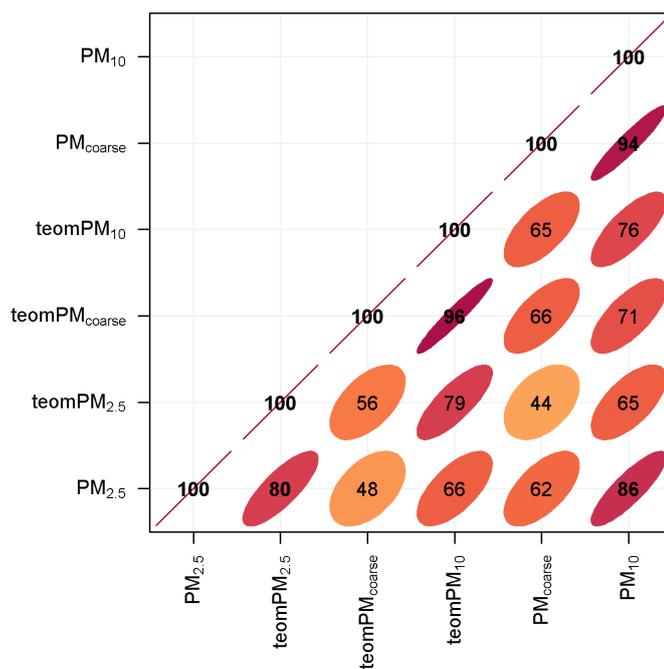
ZHANG, Q.; JIMENEZ, J. L.; CANAGARATNA, M. R.; ALLAN, J. D.; COE, H.; ULBRICH, I.; ALFARRA, M. R.; TAKAMI, A.; MIDDLEBROOK, A. M.; SUN, Y. L.; DZEPINA, K.; DUNLEA, E.; DOCHERTY, K.; DECARLO, P. F.; SALCEDO, D.; ONASCH, T.; JAYNE, J. T.; MIYOSHI, T.; SHIMONO, A.; HATAKEYAMA, S.; TAKEGAWA, N.; KONDO, Y.; SCHNEIDER, J.; DREWNICK, F.; COTTRELL, L.; GRIFFIN, R. J.; RAUTIAINEN, J.; SUN, J. Y.; ZHANG, Y. M. Ubiquity and Dominance of Oxygenated Species in Organic Aerosols in Anthropogenically-Influenced Northern Hemisphere Midlatitudes. **Geophysical Research Letters**, v. 34, p. 1–6, 2007.

ZHANG, X. Y.; WANG, Y. Q.; ZHANG, X. C.; GUO, W.; GONG, S. L. Carbonaceous Aerosol Composition over Various Regions of China during 2006. **Journal of Geophysical Research**, v. 113, p. 1–10, 2008.

APÊNDICE

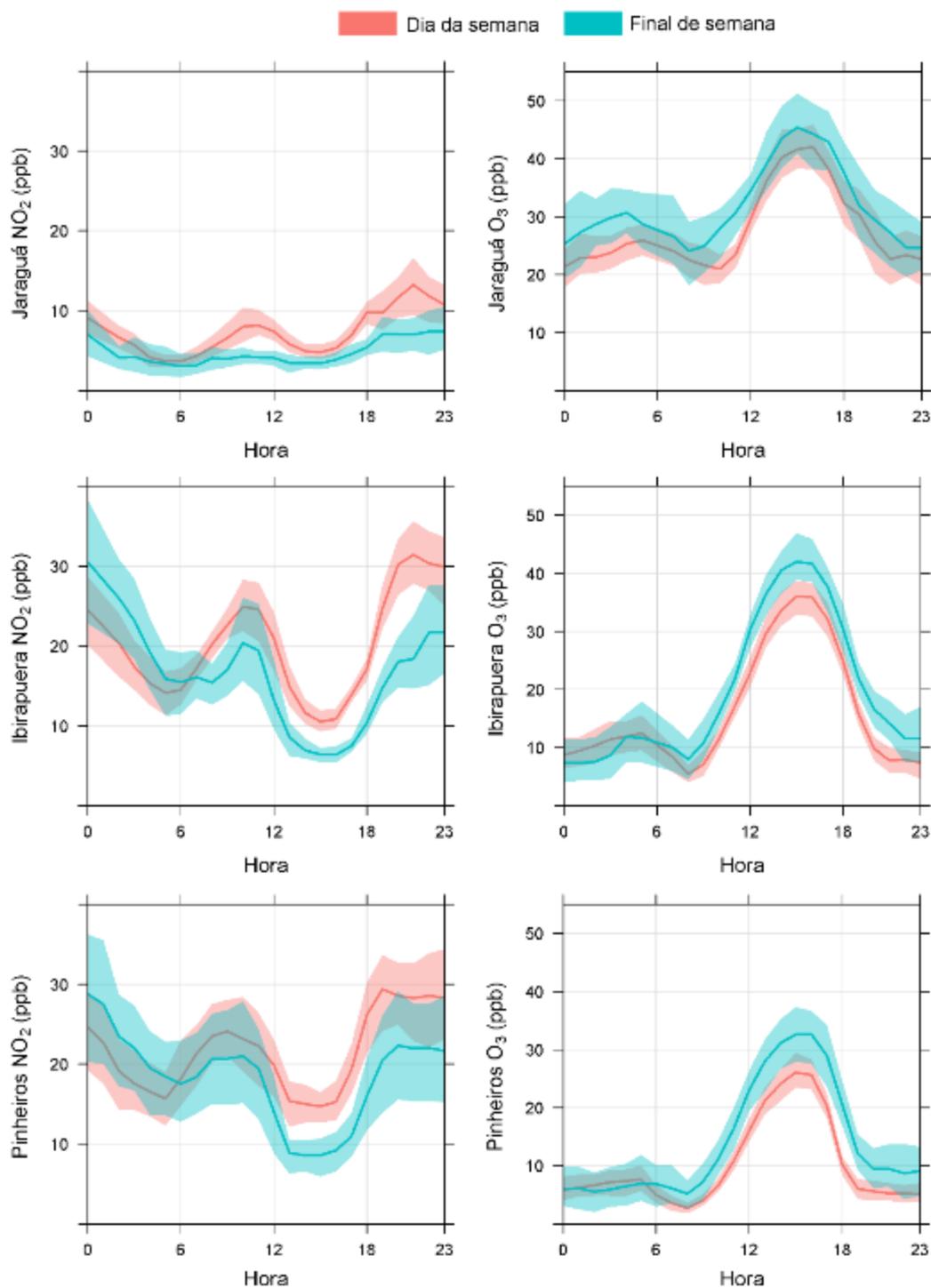
Apêndice 1 – Resultados referentes a cidade de Botucatu

Figura S 1 - Matriz de correlação entre os equipamentos e frações de particulado usado na amostragem em Botucatu.



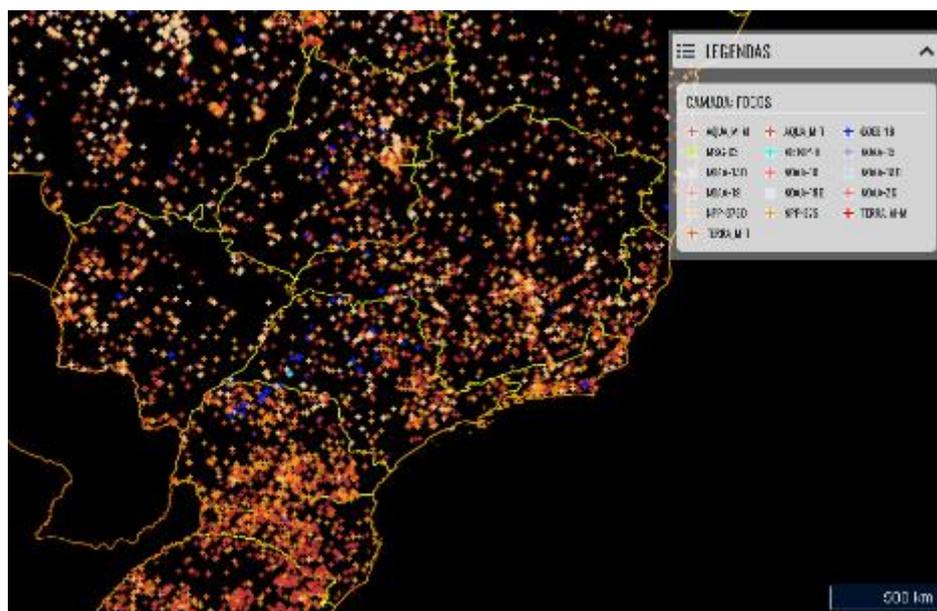
Fonte: Própria autora.

Figura S 2 - Comparação entre os perfis diurnos (dia da semana e final de semana) para as concentrações de NO_2 e O_3 nas estações do Pico do Jaraguá, Ibirapuera e Pinheiros (estações localizadas na RMSP).



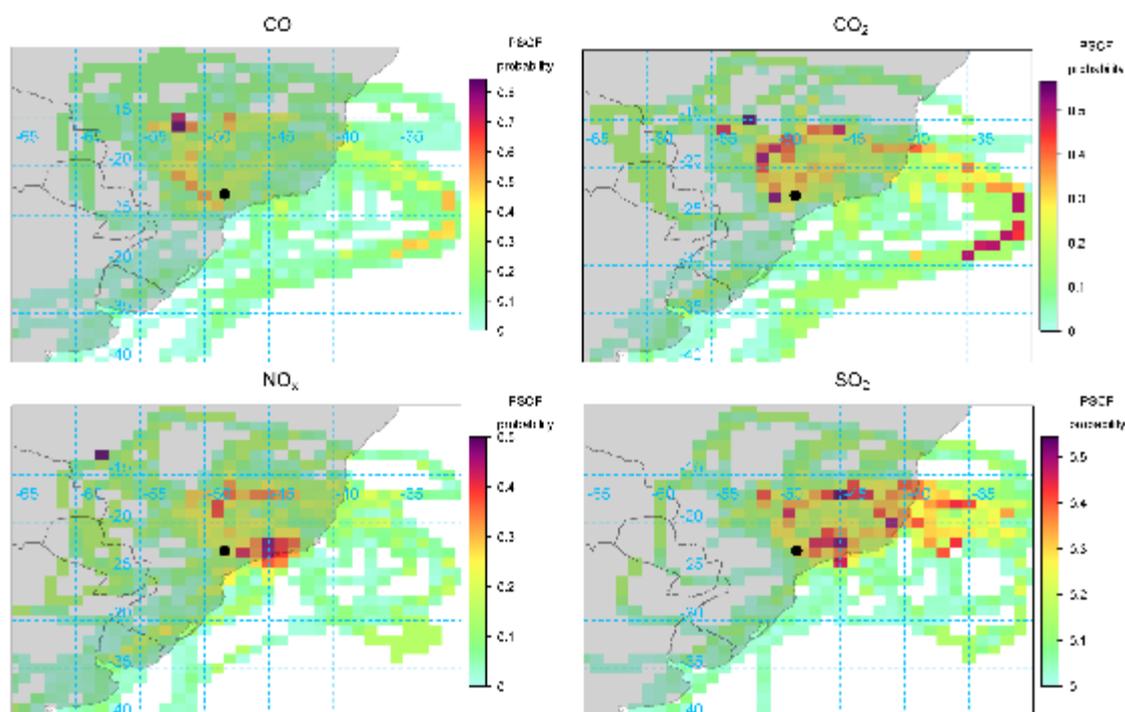
Fonte: Própria autora.

Figura S 3 - Focos de queimada observados durante o período de 09/07 a 14/07/2019.



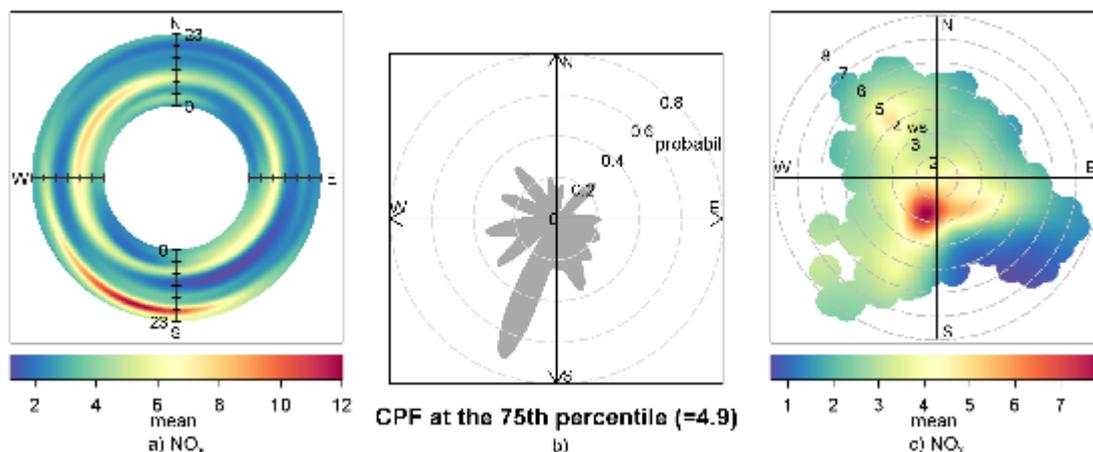
Fonte: <https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/bdqueimadas#mapa>.

Figura S 4 - Probabilidade para concentrações acima de 75 percentil para CO, CO₂, NO_x e SO₂ durante o período amostrado na cidade de Botucatu.



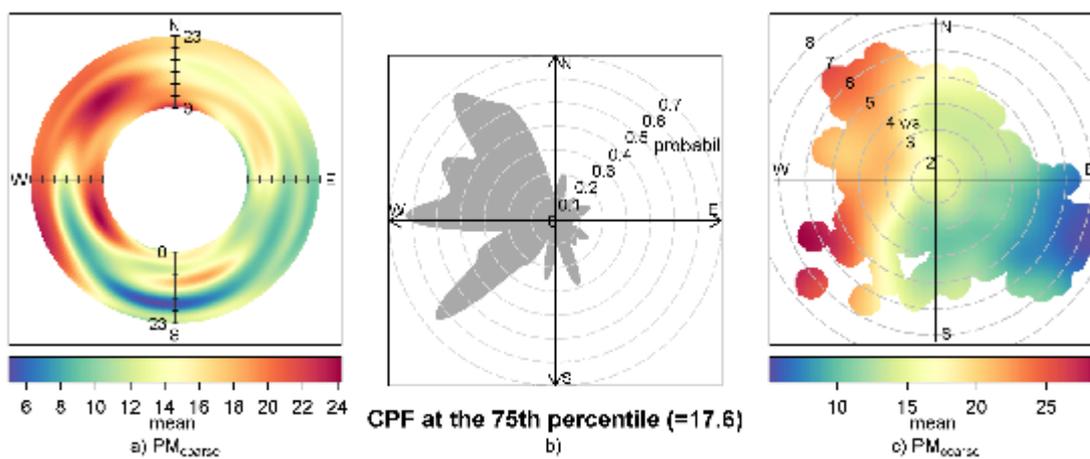
Fonte: Própria autora.

Figura S 5 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de NO_x durante o período amostrado. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de NO_x . b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x acima de 75 percentil (4,9 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO_x .



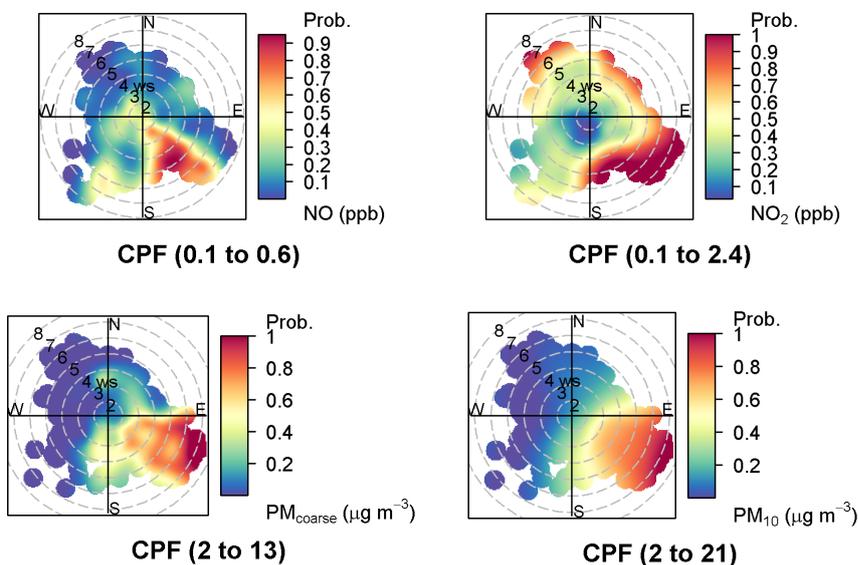
Fonte: Própria autora.

Figura S 6 - Identificação de fontes potenciais a partir dos valores médios de $\text{MP}_{2,5-10}$ durante o período amostrado. a) Gráfico polar annulus com as concentrações médias horárias de $\text{MP}_{2,5-10}$. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de $\text{MP}_{2,5-10}$ acima de 75 percentil ($17,6 \mu\text{g m}^{-3}$). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de $\text{MP}_{2,5-10}$.



Fonte: Própria autora.

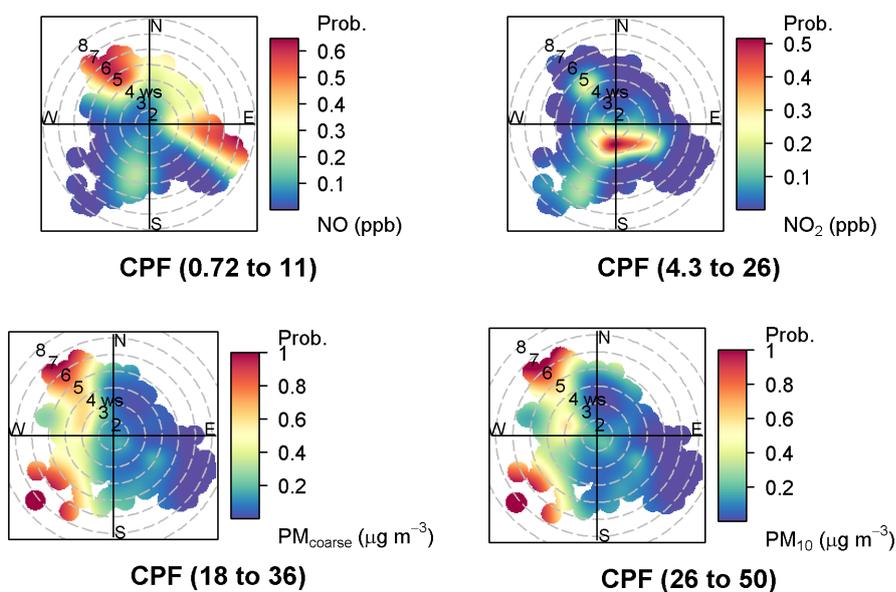
Figura S 7 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO, NO₂, MP_{2,5-10} e MP₁₀ para intervalos percentis mais baixos (0-50) em Botucatu.



Nota: Os círculos cinzas indicam os valores de velocidade do vento (2-8 m s⁻¹).

Fonte: Própria autora.

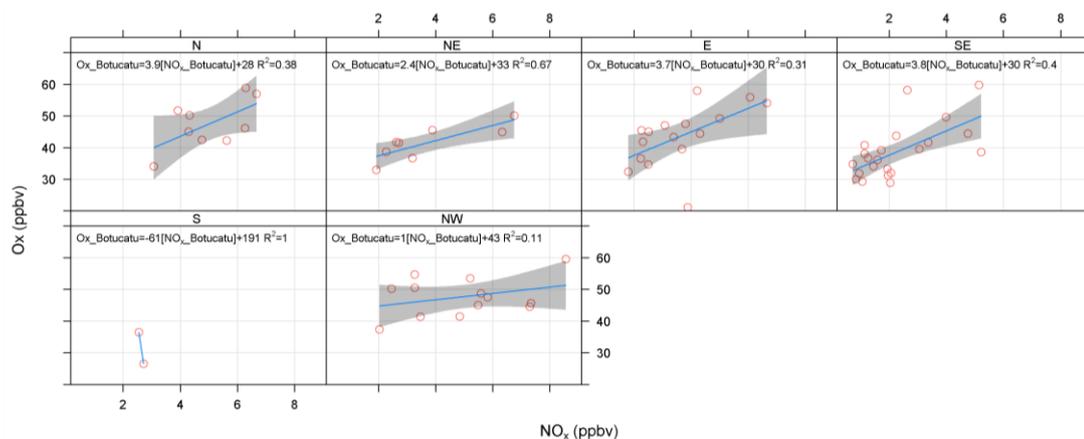
Figura S 8 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO, NO₂, MP_{2,5-10} e MP₁₀ para intervalos percentis mais altos (75-100) em Botucatu.



Nota: Os círculos cinzas indicam os valores de velocidade do vento (2-8 m s⁻¹).

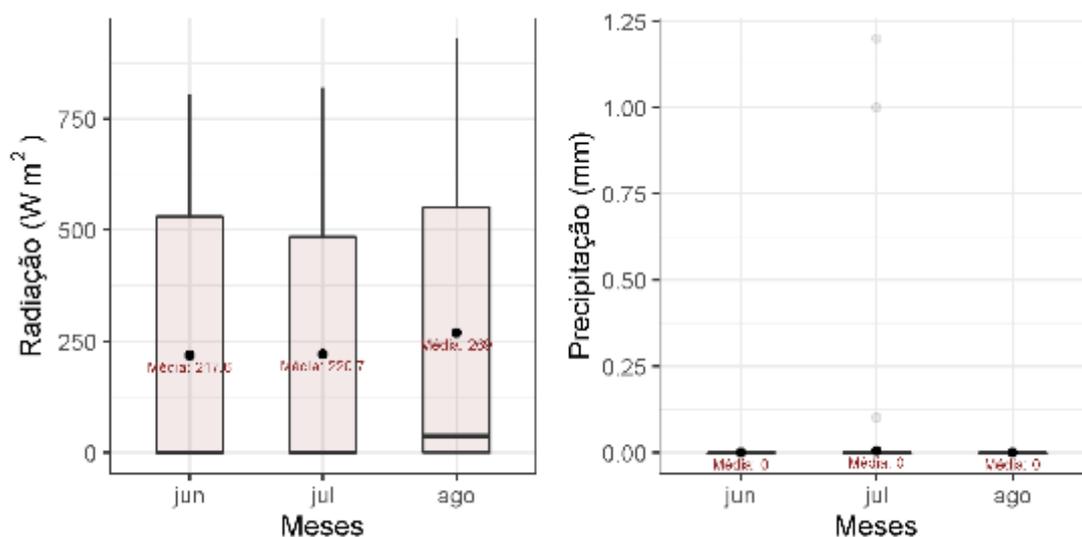
Fonte: Própria autora.

Figura S 9 - Variação da média diária diurna (entre 8 h e 18 h) para as razões de mistura de O_x ($O_3 + NO_2$) e NO_x ($NO + NO_2$), por direção do vento, durante todo o período amostrado para a cidade de Botucatu.



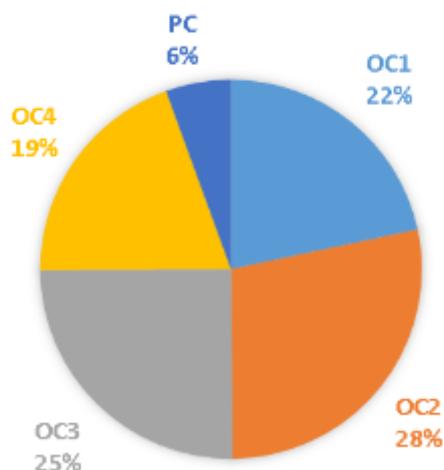
Fonte: Própria autora.

Figura S 10 - Valores observados de radiação ($W m^{-2}$) e precipitação (mm) para concentrações de O_3 acima de 32 ppb.



Fonte: Própria autora.

Figura S 11 - Percentual das frações de OC na cidade de Botucatu.

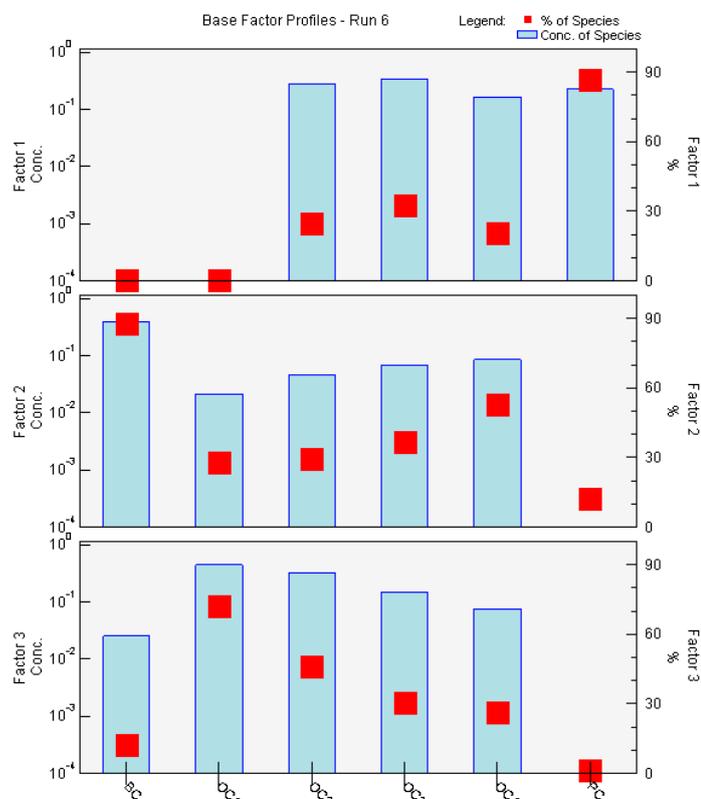


Fonte: Própria autora.

Tabela S 1 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para espécies carbonáceas durante a amostragem na cidade de Botucatu.

Parâmetros	
N de espécies	6 (6 "strong")
N de amostras	61
Incerteza extra do modelo	15%
Tratamento dos dados faltantes	sub -999 (replace with median)
Amostras excluídas	2%
N de fatores	3
N de corridas	20
Base model run	Qrob = Qtrue
Base model run number	6
Análise residual	< 3
Q/Qexp	< 1
Block size	4
Number of BS runs	20
Seed number	39
R-Value	0,6
Unmapped	nenhum
Disp	bom

Figura S 12 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF para espécies carbonáceas durante a amostragem na cidade de Botucatu.



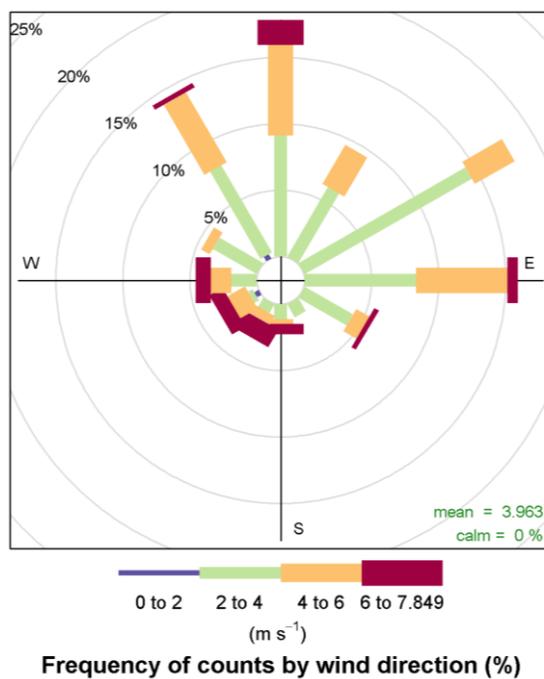
Fonte: Própria autora.

Tabela S 2 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para espécies carbonáceas e elementos durante a amostragem na cidade de Botucatu.

Parâmetros	
N de espécies	1 (11"strong")
N de amostras	60
Incerteza extra do modelo	15%
Tratamento dos dados faltantes	sub -999 (replace with median)
Amostras excluídas	2(3%)
N de fatores	4
N de corridas	20
Base model run	Qrob = Qtrue
Base model run number	2
Análise residual	< 3
Q/Qexp	< 2
Block size	4
Number of BS runs	20
Seed number	58
R-Value	0,6
Unmapped	nenhum
Disp	bom

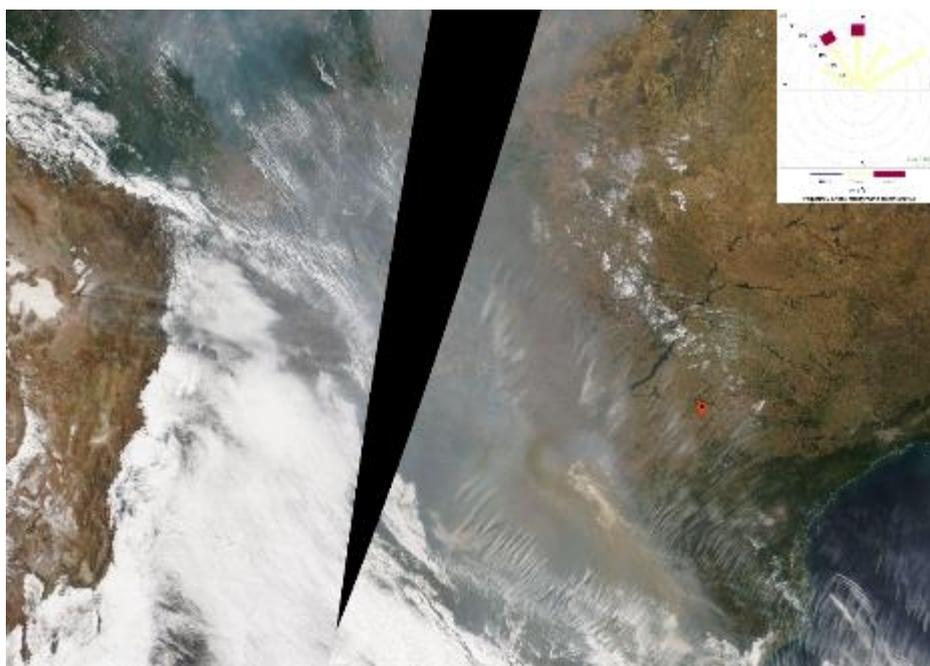
Apêndice 2 – Resultados referentes a cidade de Londrina

Figura S 13 - Padrões de velocidade e direção do vento durante o período de 08/09/2019 a 18/09/2019 na cidade de Londrina.



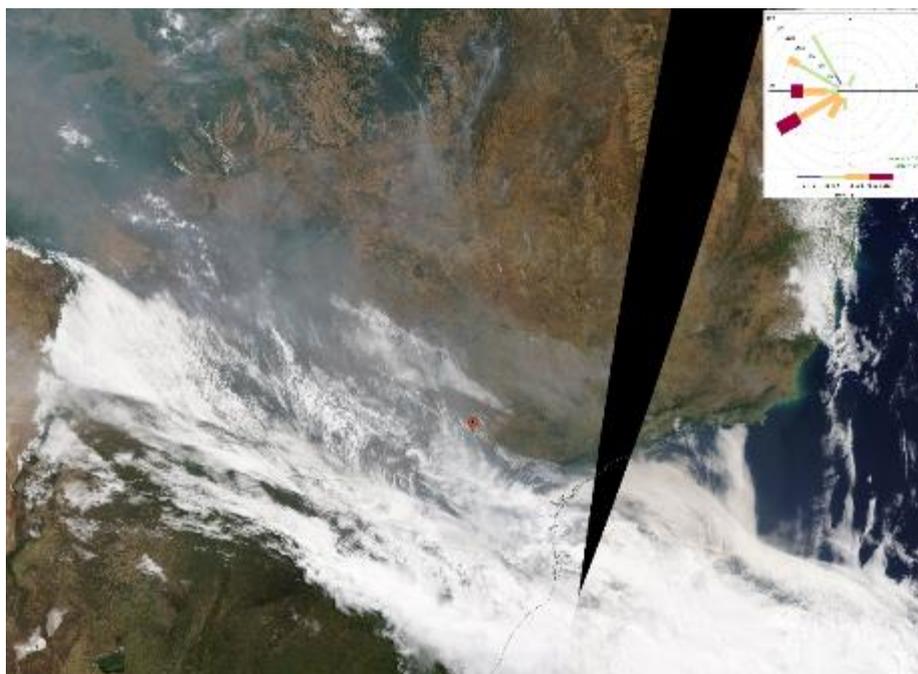
Fonte: Própria autora.

Figura S 14 - Imagem de satélite obtida no dia 10/09/2019.



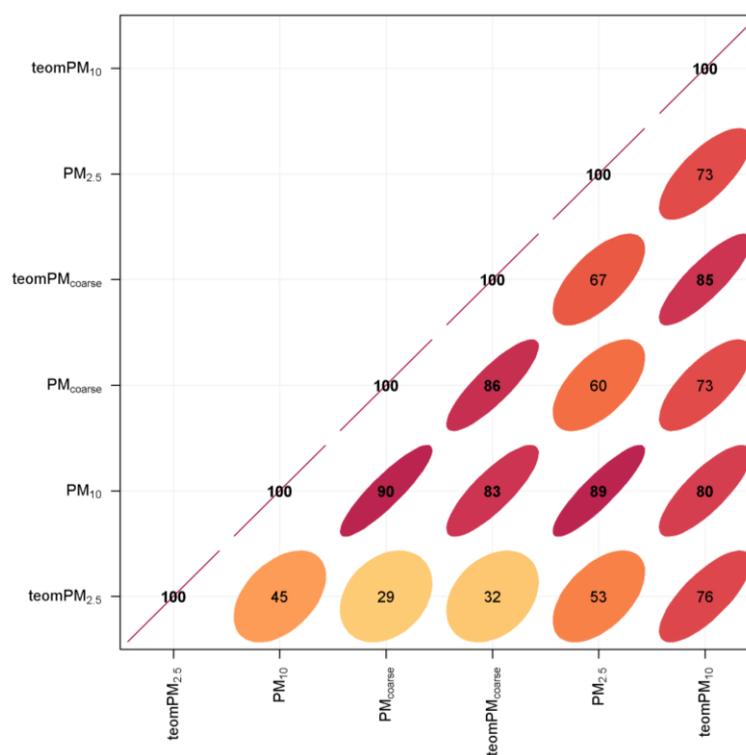
Fonte: <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>.

Figura S 15 - Imagem de satélite obtida no dia 18/09/2019.



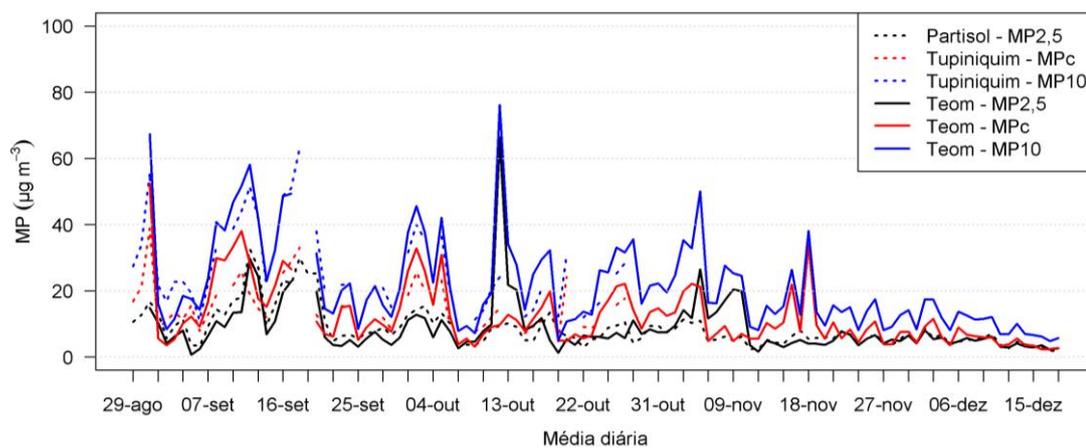
Fonte: <https://worldview.earthdata.nasa.gov/>.

Figura S 16 - Matriz de correlação entre os equipamentos e frações de particulado usado na amostragem em Londrina.



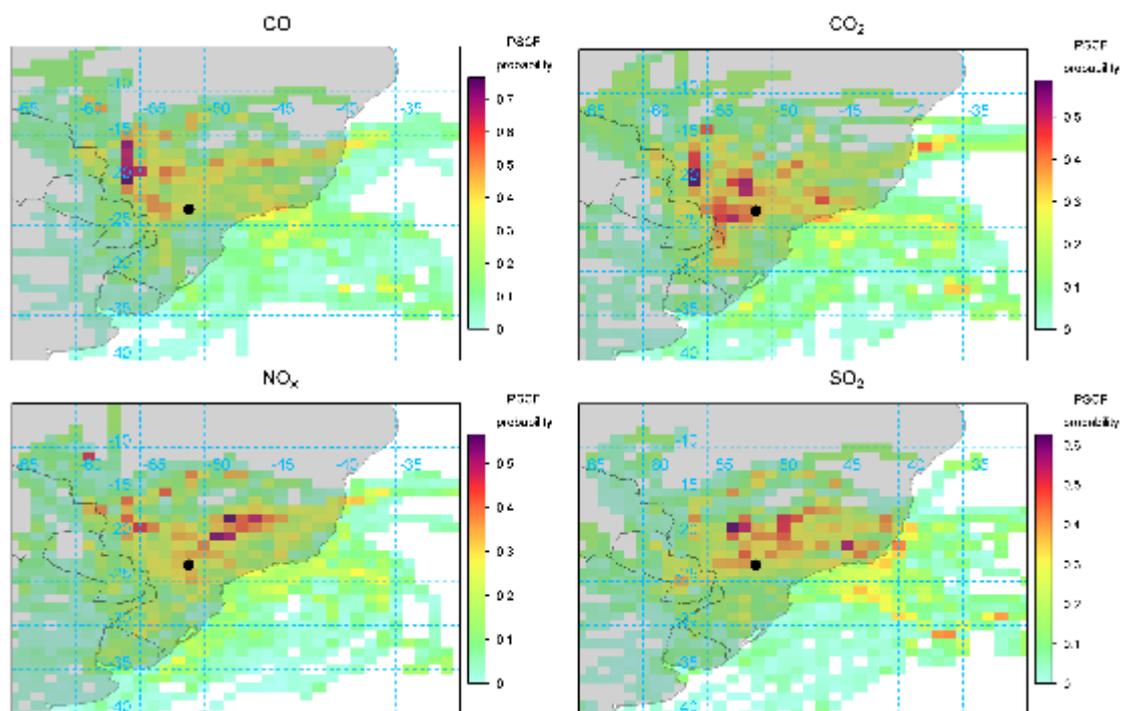
Fonte: Própria autora.

Figura S 17 - Série temporal da média diária das concentrações do material particulado obtido pelo Tupiniquim, Partisol e Teom, na cidade de Londrina.



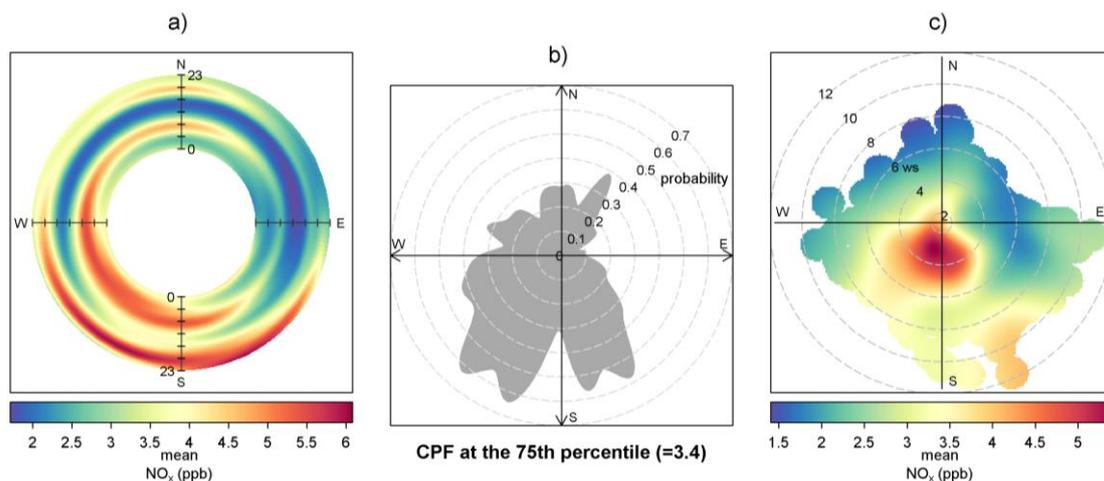
Fonte: Própria autora.

Figura S 18 - Probabilidade para concentrações acima de 75 percentil para CO, CO₂, NO_x e SO₂ durante o período amostrado na cidade de Londrina.



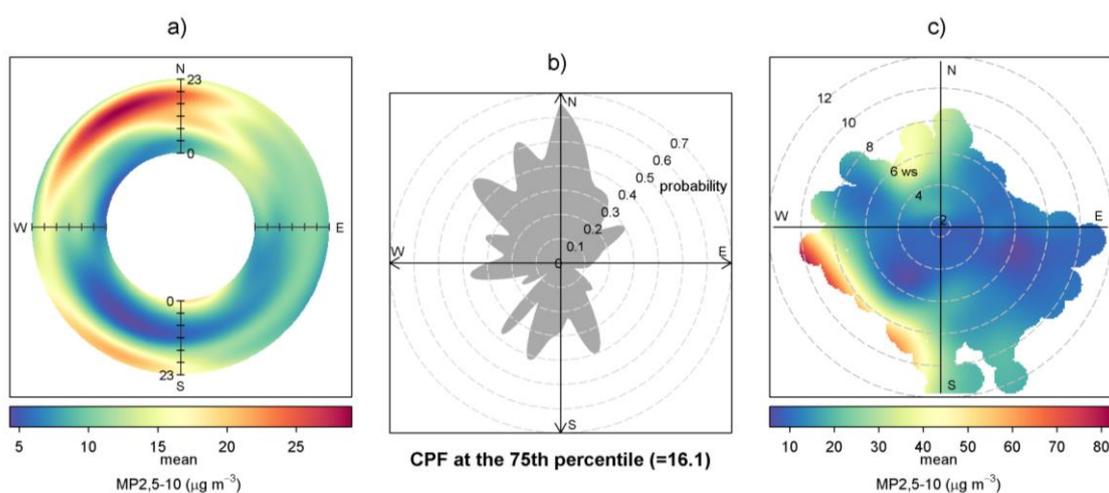
Fonte: Própria autora.

Figura S 19 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de NO_x na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de NO_x para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO_x acima do 75º percentil (3,4 ppb). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de NO_x .



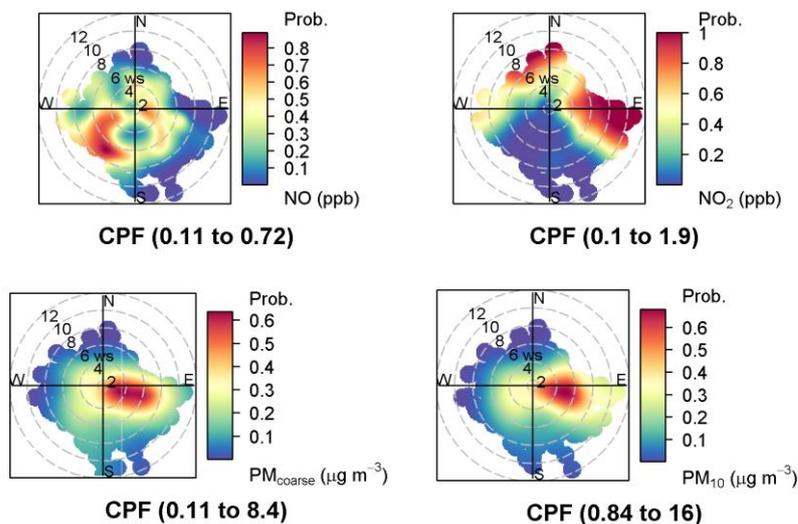
Fonte: Própria autora.

Figura S 20 - Identificação de potenciais fontes no aumento das concentrações de $\text{MP}_{2,5-10}$ na cidade de Londrina. a) Gráfico do *polar annulus* representando as concentrações médias horárias de $\text{MP}_{2,5-10}$ para todo o período de estudo. b) Gráfico da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de $\text{MP}_{2,5-10}$ acima do 75º percentil ($16,1 \mu\text{g m}^{-3}$). c) Gráfico polar bivariado das concentrações de $\text{MP}_{2,5-10}$.



Fonte: Própria autora.

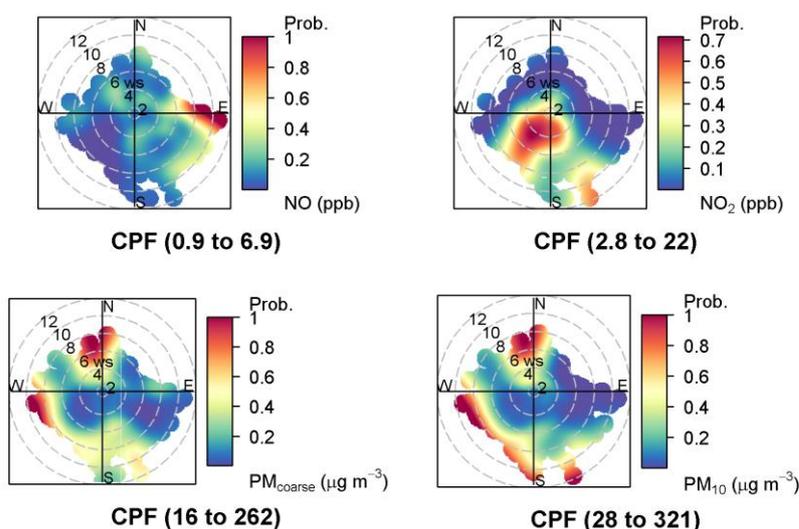
Figura S 21 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO, NO₂, MP_{2,5-10} e MP₁₀ para intervalos percentis mais baixos (0-50) em Londrina.



Nota: Os círculos cinzas indicam os valores de velocidade do vento (2-8 ms⁻¹).

Fonte: Própria autora.

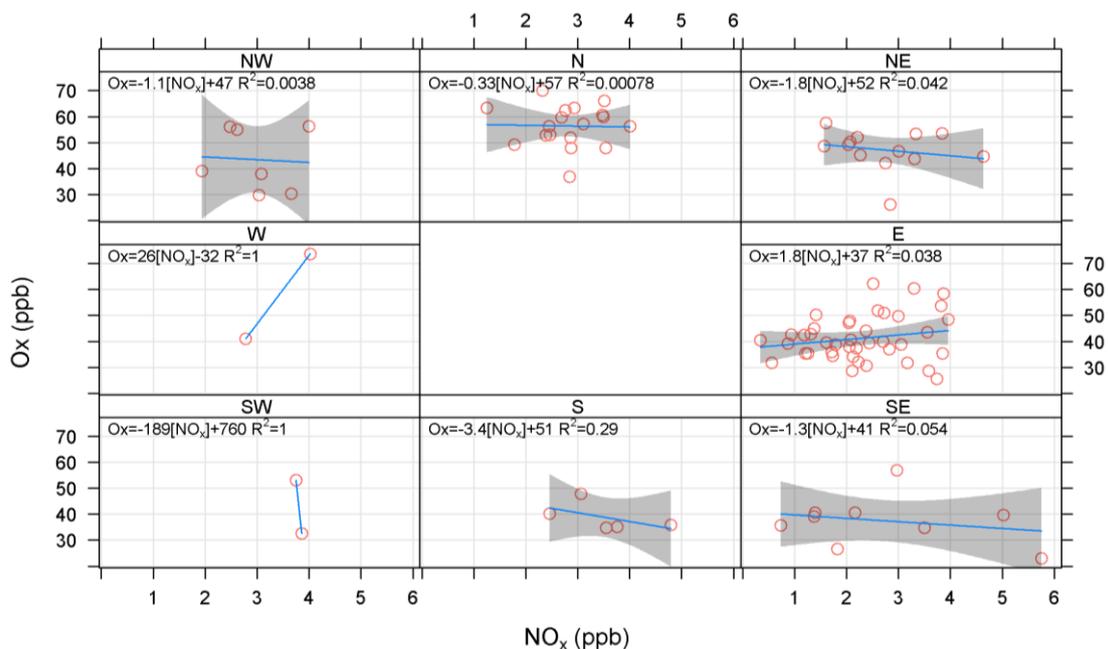
Figura S 22 - Gráfico polar da função de probabilidade condicional (CPF) das concentrações de NO, NO₂, MP_{2,5-10} e MP₁₀ para intervalos percentis mais altos (75-100) em Londrina.



Nota: Os círculos cinzas indicam os valores de velocidade do vento (2-8 ms⁻¹).

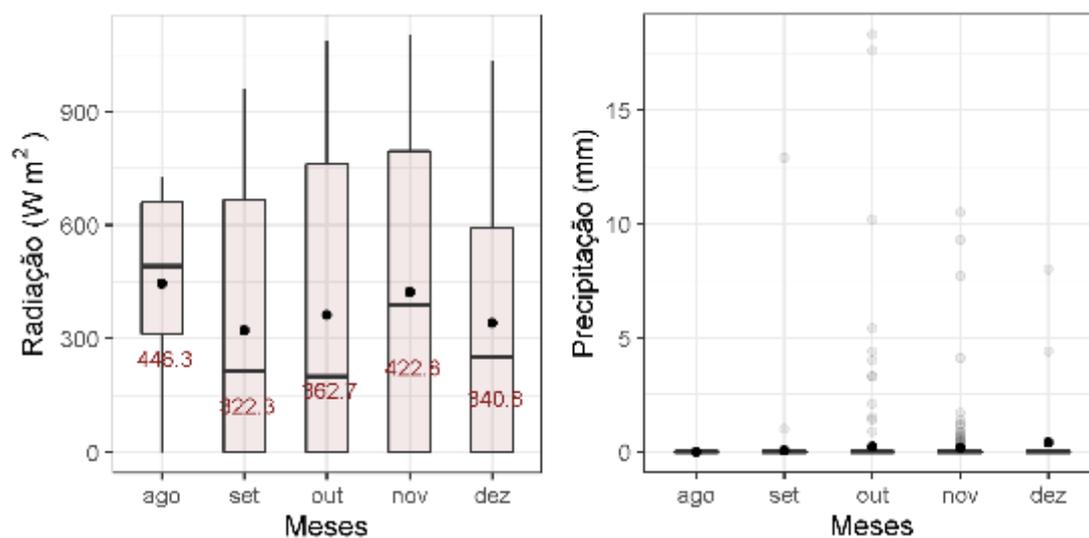
Fonte: Própria autora.

Figura S 23 - Variação da média diária diurna (entre 8 h e 18 h) para as razões de mistura de O_x ($O_3 + NO_2$) e NO_x ($NO + NO_2$), por direção do vento, durante todo o período amostrado para a cidade de Londrina.



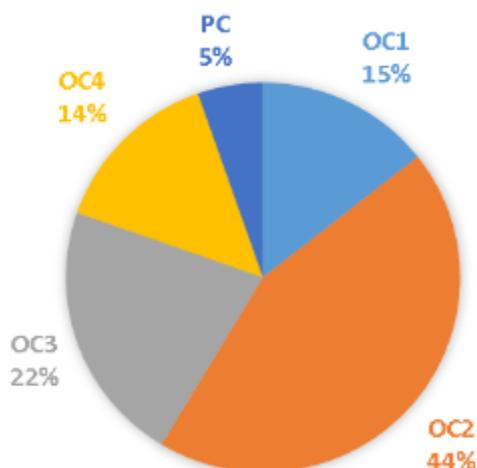
Fonte: Própria autora.

Figura S 24 - Valores observados de radiação ($W m^{-2}$) e precipitação (mm) para concentrações de O_3 acima de 42 ppb.



Fonte: Própria autora.

Figura S 25 - Percentual das frações de OC na cidade de Londrina.



Fonte: Própria autora.

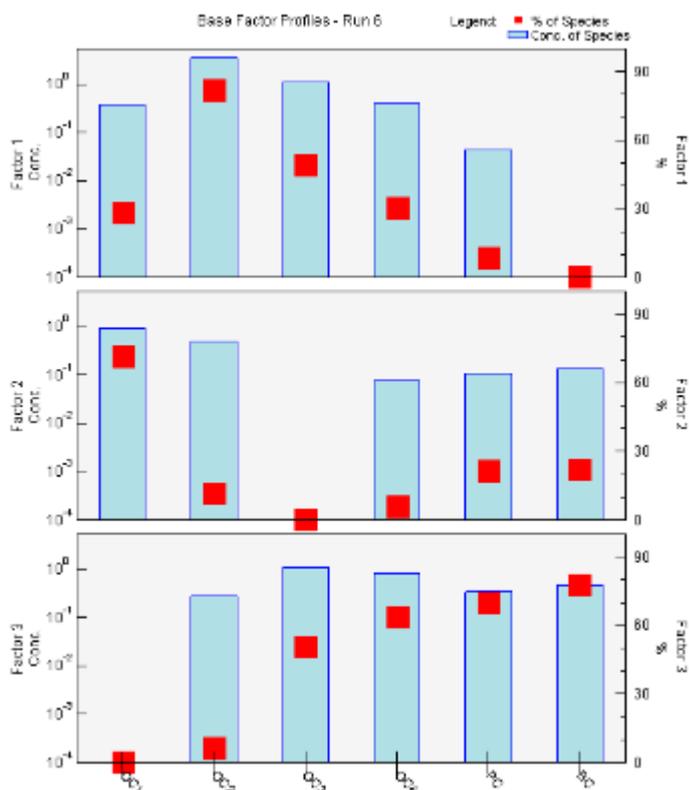
Tabela S 3 - Dados dos elementos e fontes identificados para as estações de Botucatu e Londrina.

Botucatu		Londrina	
Elementos	Fontes	Elementos	Fontes
F1: Al, Si, Ti, Fe, Mg, P, BC e K	Ressuspensão de solo/queima biomassa	F1: OM, BC, K, Pb e Sb	Queima de biomassa/veicular
F2: Ca, Br, Cd, Pb, Mg, Ti, Fe, Al, Si	Abrasão de freios, pneus	F2: OM, P, S e Ni	Óleo combustível/lubrificante
F3: Cr, Ni, As, Cd, Sb, Cu e OM	Transporte/ aerossol secundário	F3: Ca, Mn, Zn, Pb, Br e Cu	Abrasão de pneu/ freio
F4: BC, Mn, Cu e Zn	Exaustão	F4: BC, Al, Si, K, Ti e Fe	Ressuspensão de solo/queima biomassa
F5: OM, P, S, Ni, As, Br, Cd, Sb e Pb	Óleo combustível/lubrificante e /aerossol secundário	F5: Cr, Ni, Cu, Br, Sb, Pb e Ti	Industrial

Tabela S 4 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para espécies carbonáceas durante a amostragem na cidade de Londrina.

Parâmetros	
N de espécies	(6 "strong")
N de amostras	59
Incerteza extra do modelo	15%
Tratamento dos dados faltantes	sub -999 (replace with median)
Amostras excluídas	2 % (1 amostra)
N de fatores	3
N de corridas	20
Base model run	Qrob = Qtrue
Base model run number	6
Análise residual	< 3
Q/Qexp	< 2
Block size	4
Number of BS runs	20
Seed number	20
R-Value	0,6
Unmapped	nenhum
Disp	bom

Figura S 26 - Fatores obtidos a partir da análise de PMF para espécies carbonáceas durante a amostragem na cidade de Londrina.



Fonte: Própria autora.

Tabela S 5 - Configurações utilizadas na rodada do PMF para espécies carbonáceas e elementos durante a amostragem na cidade de Londrina.

Parâmetros	
N de espécies	(11"strong")
N de amostras	59
Incerteza extra do modelo	15%
Tratamento dos dados faltantes	sub -999 (replace with median)
Amostras excluídas	2 % (1 amostra)
N de fatores	4
N de corridas	20
Base model run	Qrob = Qtrue
Base model run number	14
Análise residual	< 3
Q/Qexp	< 2
Block size	4
Number of BS runs	20
Seed number	77
R-Value	0,6
Unmapped	nenhum
Disp	bom

Apêndice 3 – Artigo publicado

ARTICLE OPEN



Beyond megacities: tracking air pollution from urban areas and biomass burning in Brazil

Rafaela Squizzato^{1,2,3,4}, Thiago Nogueira^{1,2}, Leila D. Martins^{1,2}, Jorge A. Martins², Rosana Astolfo¹, Carolyne Bueno Machado¹, Maria de Fatima Andrade¹ and Edmilson Dias de Freitas^{1,5}

Most of the world's population lives in rural areas or small to medium-sized cities (totalling 68% of the world population), all of which are impacted by distant air pollution sources. In Brazil, primary pollutant emissions have decreased in urban centres because of government actions, while secondary pollutants such as surface ozone (O_3) increased. In addition, O_3 and its precursors can be worsening air quality in areas already affected by biofuels production, especially ethanol. We provide almost 3 months of hourly data (June 7, 2019 to August 25, 2019) for concentrations of O_3 , CO_2 and other priority pollutants from a mobile station positioned to distinguish among pollutant plumes (biomass burning, metropolitan area of São Paulo (MASP) and other cities). Although the concentrations of O_3 and CO_2 were highest in the plumes from biomass burning, the MASP accounted for up to 80% of the O_3 concentration in communities over 200 km away.

npj Climate and Atmospheric Science (2021)4:17 | <https://doi.org/10.1038/s41612-021-00173-y>