

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DE SÃO
CARLOS: IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÕES E
SEUS IMPACTOS À SAÚDE HUMANA**

Jonatas Schadeck Carvalho*

Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do título de DOUTOR EM
CIÊNCIAS, área de concentração:
QUÍMICA ANALÍTICA.

**Orientadora: Profa. Dra. Roberta Cerasi Urban
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini**

*** bolsista CAPES**

**São Carlos - SP
2023**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Jonatas Schadeck Carvalho, realizada em 30/08/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini (UFSCar)

Profa. Dra. Cátia Vanessa Maio Gonçalves (ULe)

Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos (FFCLRP/USP))

Profa. Dra. Maria Cristina Canela (UENF)

Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho (UFSCar)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Odilon e Selma, por todo amor, suporte e conselhos.

Aos meus irmãos, Edilaine e Dionatas, por todos os incríveis momentos juntos.

As minhas sobrinhas Maria Eduarda, Cristine e Ana Clara, por todas as brincadeiras e momentos de alegria, com vocês meu mundo é mais feliz.

“Ninguém, a não ser quem já a experimentou, pode imaginar a sedução da ciência”

Mary Shelley, Frankenstein.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pela vida, bênçãos e proteção.

À minha família, por todo o amor e por sempre me incentivarem nesse caminho de aprendizagem, dando todo o suporte para poder realizar meus sonhos.

À minha namorada Sthéfane, por todo o incentivo, carinho, amor, atenção e por me acompanhar nessa etapa tão importante da minha vida.

À minha orientadora Profa. Roberta C. Urban, pelo aceite em me guiar nessa etapa, e por dar todo o suporte e orientações necessárias ao desenvolvimento desse trabalho. Sou muito grato por sua dedicação, amizade e incentivos ao meu desenvolvimento enquanto pesquisador.

Ao meu coorientador Prof. Pedro S. Fadini, pela acolhida e por todos os ensinamentos, comentários e discussões que foram muito importantes para o desenvolvimento desse trabalho.

Aos meus colegas do LBGqA, pela receptividade, momentos de descontração e conversas durante os “cafés”. De modo especial a Rita de K. S. do Nascimento, João V. F. R. F. Cintra e Natasha L. C. da Rosa que colaboraram diretamente no desenvolvimento desse trabalho.

Aos membros da banca, pelo aceite e disponibilidade em contribuir com esse trabalho.

À coordenação e secretaria de Pós-Graduação em Química da UFSCar (PPGQ), sempre dispostos a ajudar quando solicitados.

À Universidade Federal de São Carlos e ao Departamento de Química pela estrutura, a qual foi indispensável a realização deste trabalho.

Aos órgãos de fomento, em especial a CAPES, pela bolsa concedida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ant	Antraceno
ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i> (Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças dos Estados Unidos)
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BaPE	Benzo(a)pireno equivalente
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BeP	Benzo(e)pireno
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BS	<i>Bootstrapping</i>
BS-DISP	<i>Bootstrapping with displacement</i>
BSTFA	N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida
C	Concentração
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CG-EM	Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas
CI	Cromatógrafo iônico
CID-10	Classificação Internacional de Doenças
CMB	<i>Chemical Mass Balance</i> (Balanço químico de massas)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
COV	Compostos orgânicos voláteis
Cri	Criseno
d	Diâmetro
d_a	Diâmetro aerodinâmico
DahA	Dibenzo(a,h)antraceno

DISP	<i>Displacement</i>
DNA	<i>deoxyribonucleic acid</i> ácido desoxirribonucleico
DPR	Desvio padrão relativo
Fen	Fenantreno
FFQ	Filtro de fibra de quartzo
FFV	Filtro de fibra de vidro
Flt	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
FPPE	Filtro de polipropileno
FPTFE	Filtro de teflon [®]
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IcdP	Indeno(1,2,3-c,d)pireno
INC	Incerteza
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> (Painel intergovernamental para mudanças climáticas)
LDM	Limite de detecção do método
L/G	Razão entre levoglucosano e galactosano
L/M	Razão entre levoglucosano e manosano
LQ	Limite de quantificação
M/G	Razão entre manosano e galactosano
MI	Meta intermediária
MP	Material particulado atmosférico
MP₁₀	Material particulado atmosférico com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm
MP_{2,5}	Material particulado atmosférico com diâmetro aerodinâmico

	menor ou igual a 2,5 μm
MP_{1,0}	Material particulado atmosférico com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 1,0 μm
nitro-HPA	Derivados nitrogenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
OMS	Organização Mundial da Saúde
oxi-HPA	Derivados oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (Análise dos Componentes Principais)
PF	Padrão final
PI	Padrões internos
Pir	Pireno
PMF	<i>Positive Matrix Factorization</i> (Fatoração de Matriz Positiva)
PP_{acum.}	Precipitação acumulada
RC	Risco de câncer de pulmão ao longo da vida
REC	Recuperação
ROS	<i>Reactive oxygen species</i> (Espécies reativas de oxigênio)
SEAD	Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados
SFU	<i>Stacked Filter Unit</i>
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
SUS	Sistema Único de Saúde
T_{méd.}	Temperatura média do ar
TMCS	Trimetilclorosilano
TR	Tempo de retenção
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
UR_{méd.}	Umidade relativa do ar média

US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos)
VV_{méd.}	Velocidade média do vento

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Padrões de qualidade do ar do estado de São Paulo e da Organização Mundial da Saúde (OMS).....	18
TABELA 3.1 - Condições instrumentais para as análises de sacarídeos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.	31
TABELA 3.2 – Fórmula molecular de cada analito e padrões internos, massa molecular (MM), massa molecular dos derivados trimetil silanizados (TMS), tempos de retenção e razões m/z dos íons monitorados na análise de sacarídeos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.	31
TABELA 3.3 - Condições instrumentais para as análises de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.....	36
TABELA 3.4 - Fórmula molecular de cada analito e padrões internos, massa molecular (MM), tempos de retenções e razões m/z dos íons monitorados nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.	36
TABELA 3.5 - Equações da reta, coeficientes de correlação (r) e faixas lineares das curvas analíticas utilizadas nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.....	38
TABELA 3.6 - Condições instrumentais para as análises de cátions e ânions por cromatografia iônica.	41
TABELA 3.7 - Tempos de retenções de cátions e ânions nas análises por cromatografia iônica.	41
TABELA 3.8 - Equações da reta, coeficientes de correlação (r) e faixa linear das curvas analíticas utilizadas na análise de íons por cromatografia iônica.	42
TABELA 4.1 - Equações da reta, coeficientes de correlação (r) e faixa linear das curvas analíticas utilizadas na análise sacarídeos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.....	49

TABELA 4.2 - Dados dos ensaios de adição e recuperação obtidos pelo método de análise dos sacarídeos.	50
TABELA 4.3 - Medianas dos valores das variáveis meteorológicas referentes aos dias de amostragens para cada ano (2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021 e 2022).	52
TABELA 4.4 – Correlações de Spearman entre a variáveis meteorológicas e o material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}), ou o somatório das concentrações de sacarídeos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados e íons determinados nas amostras coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.....	55
TABELA 4.5 - Número de focos de incêndio registrados no Estado de São Paulo por satélite de 2015 a 2022.	58
TABELA 4.6 - Concentrações médias anuais de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.....	61
TABELA 4.7 - Razões de diagnóstico entre as concentrações médias dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.....	65
TABELA 4.8 - Concentrações médias anuais de sacarídeos quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.	67
TABELA 4.9 - Concentrações médias anuais de íons solúveis em água quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.	73
TABELA 4.10 - Comparação dos dados obtidos neste trabalho nas amostras coletadas de 2015 a 2018 com os resultados de identificação das fontes de	

emissões de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP ₁₀) obtidos em 2004 na cidade de São Carlos.....	78
TABELA 4.11 – Concentração média dos sacarídeos nas diferentes frações de material particulado coletadas em São Carlos de 2020 a 2022 durante 7 dias, n = 42.	81
TABELA 4.12 – Concentrações médias dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), derivados oxigenados (oxi-HPA) e nitrogenados (nitro-HPA) nas diferentes frações de material particulado coletadas em São Carlos de 2019 a 2022 durante 7 dias, n = 44.	83
TABELA 4.13 - Concentrações médias dos íons solúveis em água nas diferentes frações de material particulado coletadas em São Carlos de 2020 a 2021 durante 7 dias, n = 56.....	87

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Aerossol atmosférico na cidade de São Carlos em 16/08/2021. ..	3
FIGURA 1.2 - Esquema com a distribuição de diferentes tamanhos de partículas de material particulado atmosférico, com a indicação das principais fontes, modas e mecanismos de formação e remoção.	6
FIGURA 1.3 – Estrutura química de alguns açúcares e suas principais fontes de emissões.	9
FIGURA 1.4 - Estrutura química dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e pela Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças dos Estados Unidos (ATSDR).	13
FIGURA 1.5 – Representação das áreas de depósito de material particulado atmosférico nas vias aéreas humanas.....	17
FIGURA 1.6 – Concentrações médias de material particulado com diâmetro menor ou igual a 10 μm (MP_{10}) determinadas na cidade de São Carlos em anos anteriores separadas nas diferentes estações do ano.	22
FIGURA 3.1 - Localização da amostragem de material particulado atmosférico.	25
FIGURA 3.2 - a) amostrador AGV MP_{10} , com destaque para um filtro de fibra de vidro b) antes da amostragem e c) depois da amostragem de material particulado.....	26
FIGURA 3.3 - a) amostrador MOUDI 100 S4 e filtros de fibra de quartzo pós amostragem de material particulado: b) $d_a > 18 \mu\text{m}$, c) $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$, d) $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$, e) $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$ e f) $d_a < 1,0$	27
FIGURA 3.4 - a) <i>Stacked Filter Unit</i> (SFU) b) amostrador dicotômico c) filtro de policarbonato após amostragem de material particulado grosso e d) filtro de Teflon [®] após amostragem de material particulado fino.	28
FIGURA 4.1 - Rosas dos ventos referentes aos dias de amostragens para cada ano (2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021 e 2022).	53

- FIGURA 4.2 - Concentrações de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) nas amostras coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias. O gráfico de caixas mostra as médias (■), medianas (—), percentis de 25% e 75%, mínimo (\perp) e máximo (\top) das concentrações. **57**
- FIGURA 4.3 - Concentrações de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) quantificadas nos períodos seco e chuvoso nas amostras coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias. O gráfico de caixas mostra as médias (■), medianas (—), percentis de 25% e 75%, mínimo (\perp) e máximo (\top) das concentrações. **57**
- FIGURA 4.4 - Mapa com os focos de incêndio registrados pelo satélite AQUA_M-T acumulado por município em a) 2020, b) 2021 e c) 2022. O município de São Carlos está identificado nos mapas (●)..... **59**
- FIGURA 4.5 - Médias mensais das razões entre as concentrações de levoglucosano e manosano (L/M) nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias. **71**
- FIGURA 4.6 – *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a massa de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletado em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h..... **75**
- FIGURA 4.7 - Concentrações médias mensais de material particulado fracionado por tamanho nas amostras coletadas em São Carlos em 2019 ($n = 1$), 2020 ($n = 30$), 2021 ($n = 23$) e 2022 (23) durante 7 dias. **79**
- FIGURA 4.8 – Distribuição dos sacarídeos analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2020 a 2022 ($n = 42$). **80**
- FIGURA 4.9 - Distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2019 a 2022, $n = 44$ **84**

- FIGURA 4.10 - Distribuição dos derivados nitrogenados (nitro-HPA) e oxigenados (oxi-HPA) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2019 a 2022, n = 44..... **86**
- FIGURA 4.11 - Distribuição dos íons analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2019 a 2022, n = 56. **88**
- FIGURA 4.12 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatora ção de matriz positiva (PMF) e a contribui ção de cada fator para a somat ria das concentra es de sacar deos na fra o de material particulado com $d_a > 18 \mu\text{m}$ **89**
- FIGURA 4.13 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o de cada fator para a somat ria das concentra es de sacar deos na fra o de material particulado com $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$ **90**
- FIGURA 4.14 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o de cada fator para a somat ria das concentra es de sacar deos na fra o de material particulado com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$ **90**
- FIGURA 4.15 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o de cada fator para a somat ria das concentra es de sacar deos na fra o de material particulado com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$ **91**
- FIGURA 4.16 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o de cada fator para a somat ria das concentra es de sacar deos na fra o de material particulado com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$ **91**
- FIGURA 4.17 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o

- de cada fator para a somatória das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados na fração de material particulado com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$ **94**
- FIGURA 4.18 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatora ção de matriz positiva (PMF) e a contribui ção de cada fator para a somat ria das concentra es de hidrocarbonetos polic clicos arom ticos e derivados na fra o de material particulado com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$ **95**
- FIGURA 4.19 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o de cada fator para a somat ria das concentra es de hidrocarbonetos polic clicos arom ticos e derivados na fra o de material particulado com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$ **95**
- FIGURA 4.20 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o de cada fator para a somat ria das concentra es de  ons sol veis em  gua na fra o de material particulado com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$ **97**
- FIGURA 4.21 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identifica o das fontes pelo modelo de fatora o de matriz positiva (PMF) e a contribui o de cada fator para a somat ria das concentra es de  ons sol veis em  gua na fra o de material particulado com $d_a < 2,5 \mu\text{m}$ **98**
- FIGURA 4.22 - M dias mensais do  ndice benzo[a]pireno equivalente (BaPE; ng m^{-3}) para as amostras de material particulado coletadas em S o Carlos entre 2015 e 2022. O gr fico de barras mostra as m dias do  ndice BaPE e o desvio padr o. **99**

RESUMO

MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DE SÃO CARLOS: IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÕES E ESTUDO EPIDEMIOLÓGICO. A poluição do ar por material particulado (MP) é um dos principais riscos ambientais à saúde humana. Este tem diferentes tamanhos, fontes de emissões e pode ser constituído por diferentes compostos. O objetivo deste estudo foi determinar a concentração de marcadores químicos no MP, realizar a identificação das fontes de emissões e com isso avaliar os potenciais impactos causados no ambiente e na saúde da população da cidade de São Carlos (SP). Foram analisadas 91 amostras de MP₁₀ coletadas entre 2015 e 2018 e 86 amostras de MP fracionado por tamanho coletadas entre 2019 e 2022. Concentrações superiores aos limites diários estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) foram determinadas em 5 amostras de MP₁₀ e 10 de MP_{2,5}. Os limites anuais atualmente estabelecidos pela OMS também foram excedidos em 2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021 (MP₁₀ e MP_{2,5}), e 2022 (MP_{2,5}). As concentrações destes poluentes (MP₁₀ e MP_{2,5}), assim como de íons, sacarídeos, HPA e oxi-HPA apresentaram comportamento sazonal, sendo maiores no período seco. Também foram observadas tendências de aumento nas concentrações de sacarídeos, HPA e nitro-HPA. Estes comportamentos são explicados pelo aumento no número de focos de incêndio no estado em anos recentes e por estes terem uma maior incidência no período seco, além da menor deposição úmida e maior ressuspensão do solo favorecidas pelas menores precipitação e umidade relativa do ar. Estas conclusões são condizentes com as principais fontes de emissões identificadas (modelo de fatoração de matriz positiva): ressuspensão do solo (responsável por 28% do MP₁₀), emissões biogênicas (27%), queima de biomassa (27%) e emissões veiculares com MP de origem secundária (18%). As razões de diagnóstico também indicaram a queima de biomassa e as emissões petrogênicas como as principais fontes dos HPA, e a queima de madeira e de plantas herbáceas como os principais tipos de biomassa queimada. As maiores concentrações de HPA e nitro-HPA foram determinadas na fração de MP com menor diâmetro aerodinâmico (d_a), enquanto, as maiores concentrações de oxi-HPA foram determinadas no MP grosso, com possível origem biogênica. No MP fino, os oxi-HPA tiveram origem secundária ou pela queima de matéria orgânica. Já para os sacarídeos, na fração de MP com d_a maiores, estes tiveram origem biogênica, e nas com menor d_a houve um predomínio de emissões por queima de biomassa. As principais fontes de íons no MP foram a queima de biomassa, além de emissões veiculares e industriais. Cerca de 25 a 35 mortes por 100.000 habitantes poderiam ser evitadas anualmente se o limite de concentração de MP_{2,5} da OMS fosse seguido; para a mesma população, há um risco de câncer de pulmão ao longo da vida de $1,2 \pm 2,5$ (concentrações de HPA). Conclui-se, que a queima de biomassa ainda é uma das principais fontes de poluição do ar em São Carlos e que as concentrações de MP, principalmente durante o período seco, são superiores aos limites estabelecidos pela OMS e impactaram negativamente a saúde da população.

ABSTRACT

PARTICULATE MATTER FROM SÃO CARLOS: SOURCE APPORTIONMENT AND HEALTH IMPACT ASSESSMENT. Air pollution by particulate matter (PM) is one of the main environmental risks to human health. PM has different sizes, emission sources, and a wide range of substances may be present in it. Given this scenario, the objective of this study was to determine the concentration of chemical markers in the MP, identify the sources of emissions and thereby evaluate the potential impacts caused to the environment and health of the population of the city of São Carlos (SP). Given that, 91 samples of PM₁₀ collected between 2015 and 2018 and 86 samples of PM fractionated by size collected between 2019 and 2022 were analyzed. In 5 samples of PM₁₀ and 10 of PM_{2.5} concentrations were determined higher than the daily limits recommended by the World Health Organization (WHO). The annual limits recommended currently by WHO were also exceeded in 2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021 (PM₁₀ and PM_{2.5}), e 2022 (PM_{2.5}). The concentrations of PM₁₀, PM_{2.5}, ions, saccharides, PAH, and oxy-PAH showed a seasonal behavior, higher in the dry period. Increasing trends were observed in saccharide, PAH, and nitro-PAH concentrations. These seasonal and temporal behaviors are explained by the increase in fire spots in the state of São Paulo in recent years and because they have a higher incidence in the dry period, in addition to lower wet deposition and greater soil resuspension favored by lower precipitation and relative humidity. These findings are also consistent with the main sources of emissions identified by the positive matrix factoring model: soil resuspension (responsible for 28% of PM₁₀), biogenic emissions (27%), biomass burning (27%), and vehicle emissions together with secondary aerosol (18%). The diagnostic ratios also indicated biomass burning and petrogenic emissions as the main sources of PAH, and the burning of wood and herbaceous plants were the main types of biomass burned. It is noteworthy that the highest concentrations of PAH and nitro-PAH were determined in the PM fraction with the lowest aerodynamic diameter (d_a), while the highest concentrations of oxy-PAH were determined in coarse PM, probably of biogenic origin. In the fine PM, the oxy-PAH had a secondary origin or by the burning of organic matter. In the PM fraction with larger aerodynamic diameters (d_a), the determined saccharides were of biogenic origin. In the PM fraction with a smaller diameter, there was a predominance of saccharide emissions from biomass burning. The main sources of ions in the PM were biomass burning, in addition to vehicle and industrial emissions. Other highlights of this work are that approximately 25 to 35 deaths per 100,000 individuals could be avoided annually if the WHO air quality standard (mean annual PM_{2.5}) were not exceeded and that, for the same population, there is a risk of cancer lifetime lung cancer of 1.2 ± 2.5 (PAH concentrations). Therefore, it is concluded that biomass burning is still one of the main sources of air pollution in São Carlos and that PM concentrations, especially in the dry period, are above WHO recommendations, negatively impacting the health of the population.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Poluição atmosférica	1
1.2	Material particulado atmosférico	2
1.2.1	Definição, principais fontes, processos de formação e remoção da atmosfera	2
1.2.2	Composição química do material particulado e principais fontes de emissões	6
1.2.2.1	<i>Aspectos gerais</i>	6
1.2.2.2	<i>Sacarídeos</i>	7
1.2.2.3	<i>Íons solúveis em água</i>	10
1.2.2.4	<i>Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados</i>	11
1.3	Riscos à saúde, legislações e outros impactos associados ao material particulado	15
1.3.1	Riscos à saúde	15
1.3.2	Legislações	18
1.3.3	Outros impactos associados ao material particulado	19
1.4	Identificação das fontes de emissões de material particulado e avaliação do impacto na saúde	20
1.5	Concentrações de material particulado de São Carlos em anos anteriores	21
2	OBJETIVOS	23
3	MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1	Local de amostragem	24
3.2	Amostragem e análise gravimétrica	25

3.3 Preparo dos filtros pré-amostragem	28
3.4 Análise química	29
3.4.1 Sacarídeos	29
3.4.1.1 <i>Método de extração</i>	29
3.4.1.2 <i>Derivatização</i>	30
3.4.1.3 <i>Condições instrumentais</i>	30
3.4.1.4 <i>Curvas analíticas</i>	32
3.4.1.5 <i>Validação do método</i>	33
3.4.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados	34
3.4.2.1 <i>Método de extração</i>	34
3.4.2.2 <i>Condições instrumentais</i>	35
3.4.2.3 <i>Curvas analíticas</i>	38
3.4.3 Íons solúveis em água	39
3.4.3.1 <i>Método de extração</i>	39
3.4.3.2 <i>Condições instrumentais</i>	40
3.4.3.3 <i>Curvas analíticas</i>	41
3.5 Identificação das fontes de emissões	42
3.6 Dados meteorológicos e de focos de incêndio	45
3.7 Análises estatísticas	45
3.8 Avaliação dos impactos causados na saúde da população de São Carlos	46
3.8.1 Benzo[a]pireno equivalente e estimativa de risco de câncer devido a exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	46
3.8.2 Avaliação de impacto na saúde.....	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48

4.1 Validação do método para quantificação de sacarídeos	48
4.1.1 Curvas analíticas, linearidade e limite de detecção	48
4.1.2 Exatidão e precisão	49
4.2 Dados meteorológicos	51
4.2.1 Diferenças e tendências nas variáveis durante o período amostral	51
4.2.2 Correlação entre as variáveis meteorológicas e os analitos.....	53
4.3 Concentrações de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀).....	55
4.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀)	60
4.4.1 Visão geral dos dados	60
4.4.2 Estimativa das fontes pelas razões de diagnóstico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados	64
4.5 Sacarídeos nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀)	66
4.5.1 Visão geral dos dados	66
4.5.2 Razões entre levoglucosano, manosano e galactosano.....	69
4.6 Íons solúveis em água nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀).....	71
4.7 Identificação das fontes de emissões de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) dados de 2015 a 2018	74
4.7.1 Número de fatores e atribuição de fontes	74
4.7.2 Fator 1: Emissões veiculares com material particulado secundário	75
4.7.3 Fator 2: Ressuspensão do solo	76
4.7.4 Fator 3: Queima de biomassa.....	76
4.7.5 Fator 4: Bioaerossóis.....	76

4.7.6	Comparação com resultados anteriores	77
4.8	Concentrações dos analitos em diferentes frações de material particulado	78
4.8.1	Distribuição do material particulado com diferentes diâmetros de partícula.....	78
4.8.2	Distribuição dos sacarídeos nas frações de material particulado	80
4.8.3	Distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados nas frações de material particulado	82
4.8.4	Distribuição dos íons nas frações de material particulado	86
4.9	Identificação das fontes de emissões de sacarídeos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados e íons em diferentes frações do material particulado	88
4.9.1	Sacarídeos	88
4.9.2	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados	92
4.9.3	Íons solúveis em água	96
4.10	Avaliação do impacto na saúde	98
4.10.1	Benzo[a]pireno equivalente	98
4.10.2	Avaliação do impacto na saúde da população de São Carlos.....	100
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	102
6	REFERÊNCIAS	106

1 INTRODUÇÃO

1.1 Poluição atmosférica

A atmosfera é uma fina camada de gases que protege os seres vivos do ambiente hostil do espaço cósmico. A camada da atmosfera mais próxima a superfície é chamada troposfera, possui cerca de 15 km de espessura e concentra aproximadamente 90% da massa total da atmosfera. Esta camada é indispensável para a sobrevivência dos seres vivos e nela ocorrem os processos que determinam o clima na superfície.¹

A troposfera é constituída principalmente pelos gases nitrogênio (78%), oxigênio (21%), argônio (1%) e dióxido de carbono (0,04%), além de diferentes quantidades de vapor de água.^{1,2} Embora as concentrações de N_2 e O_2 permaneçam praticamente inalteradas, as concentrações de espécies minoritárias estão sendo modificadas, principalmente no período pós Revolução Industrial (por volta de 1760), ou seja, devido às atividades humanas.^{1,3,4}

Portanto, as atividades humanas acarretam alterações na composição da atmosfera, as quais são mais acentuadas em ambientes urbanos e industrializados, que apresentam maiores índices de poluição. Por definição, a poluição atmosférica é a presença de algumas substâncias, que são emitidas tanto por atividades antrópicas quanto por meios naturais, e em concentrações que possam interferir na saúde, e/ou na segurança, e/ou no bem estar dos seres vivos.^{3,4} Desde a Revolução Industrial, como já citado, vem sendo observado um aumento expressivo nas emissões de poluentes atmosféricos, de modo que nas últimas décadas se tornou um dos principais problemas ambientais.^{1,5,6}

Grande parte da poluição do ar tem origem antrópica, principalmente via processos de queima, como por exemplo a de combustíveis fósseis em veículos e indústrias. Entretanto, fontes adicionais de poluição, como a queima de biomassa podem ser predominantes em determinadas regiões. A qualidade do ar também pode ser impactada por fontes de emissões naturais como por erupções

vulcânicas, ressuspensão do solo, *sprays* marinhos, queima de biomassa de origem natural, como por exemplo as causadas por raios, e emissões biogênicas por seres vivos como plantas, fungos, bactérias, entre outros.^{3,4}

Os poluentes podem ainda ser formados por meio de transformações químicas ou físicas na atmosfera. Quando emitidos diretamente são classificadas como de fonte primária. Já quando são formados como produto da reação de espécies primárias, estas são classificadas como de origem secundária.^{1,3}

Os principais poluentes primários, não necessariamente nessa ordem, são: 1) compostos de carbono como CO, CO₂, CH₄ e compostos orgânicos voláteis (COV); 2) compostos de nitrogênio como NO, N₂O e NH₃; 3) compostos de enxofre como H₂S e SO₂; 3) compostos halogenados como fluoretos, cloretos e brometos e 4) material particulado atmosférico (MP). Na atmosfera estes poluentes podem reagir e formar poluentes secundários como: NO₂, H₂SO₄ e HNO₃ que são formados a partir do NO, SO₂, e NO e NO₂, respectivamente; Sulfatos e nitratos formados a partir das reações da NH₃ com o H₂SO₄ e o HNO₃, respectivamente; O₃ e diferentes compostos orgânicos que são formados a partir dos COV.³

Uma preocupação crescente é que grande parte desses poluentes podem causar efeitos adversos a saúde, sendo que o MP é um dos mais estudados. Isto porque sua inalação ao longo do tempo aumenta consideravelmente o risco de desenvolvimento de doenças cardiovasculares, respiratórias e de câncer.^{3,7,8}

1.2 Material particulado atmosférico

1.2.1 Definição, principais fontes, processos de formação e remoção da atmosfera

O MP também chamado aerossol é formado por gotículas (exceto água pura) ou partículas sólidas que estão em suspensão no ar. Em geral essas são invisíveis a olho nu, porém quando em maiores concentrações geram uma neblina perceptível aos olhos humanos.⁶ Um exemplo desse impacto visual pode ser

observado na FIGURA 1.1 de 16/08/2021 em São Carlos, onde é perceptível a presença de aerossóis formados em um incêndio de grandes proporções que ocorreu na cidade vizinha: Itirapina.⁹

FIGURA 1.1 - Aerossol atmosférico na cidade de São Carlos em 16/08/2021.



Fonte: O autor, 2023.

Os aerossóis possuem variadas formas, composições químicas e diâmetros aerodinâmicos (d_a), de $0,001 \mu\text{m}$ até cerca de $100 \mu\text{m}$, sendo este último diretamente relacionado ao tempo de residência na atmosfera.^{6,10}

O MP pode ser dividido de acordo com o tamanho em moda ou grupo. A moda de nucleação abrange tipicamente partículas com diâmetro entre 3 e 20 nm que são formadas a partir da condensação e nucleação de gases e íons recém-emitidos. Estas partículas possuem um tempo de residência relativamente curto, pois coagulam e formam partículas maiores.¹⁰⁻¹² Na moda de Aitken (20 a

100 nm) e de acumulação (100 nm a 2,5 μm) normalmente as partículas são formadas através da condensação de MP secundário ou se de origem primária, são emitidas principalmente durante processos de combustão.^{11,12} Na moda de Aitken as partículas também coagulam ou condensam e formam partículas da moda de acumulação. Por outro lado, devido à sedimentação lenta e à baixa taxa de coagulação das partículas da moda de acumulação, estas podem ter um tempo de residência na atmosfera relativamente maior. A moda de Aitken e a moda de acumulação juntas representam a maior quantidade numérica do MP em ambientes urbanos, pois nessas regiões há abundância de suas fontes primárias de emissões.^{11,13} Em geral, as concentrações dessas frações do MP são maiores próximas as fontes de emissões e reduzem substancialmente com a distância.¹¹ Estas três modas constituem as partículas finas ($d_a < 2,5 \mu\text{m}$) e ultrafinas ($d_a < 0,1 \mu\text{m}$). Uma das principais fontes antrópicas de MP fino é a queima de combustíveis fósseis em motores de automóveis, principalmente nos movidos a diesel. Motores a diesel emitem aproximadamente 20 vezes mais MP por massa de combustível queimado que os movidos a gasolina, além de emitirem mais carbono elementar, enquanto que os movidos a gasolina liberam mais carbono orgânico.^{6,14,15} Enquanto que para motores que utilizam etanol como combustível, ou uma mistura entre etanol/gasolina, foram relatadas reduções nas emissões de NO_x , CO_2 , CO, MP fino, hidrocarbonetos e no número de partículas, quando comparadas a utilização somente de gasolina como combustível.¹⁶⁻¹⁸ A utilização de uma mistura etanol/gasolina mais rica em etanol leva a uma redução nas emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), reduzindo em 30% a 70% as emissões de benzo(a)pireno (BaP) comparada a utilização somente de gasolina. Porém a utilização de etanol como combustível leva a um aumento nas emissões de compostos carbonílicos principalmente de acetaldeído.¹⁷ Porém esses resultados são fortemente influenciados pelo tipo de injeção de combustível que é utilizado.¹⁹ Outra importante fonte de partículas finas é a queima de biomassa.^{6,20,21} O MP fino também pode ser emitido em outras atividades

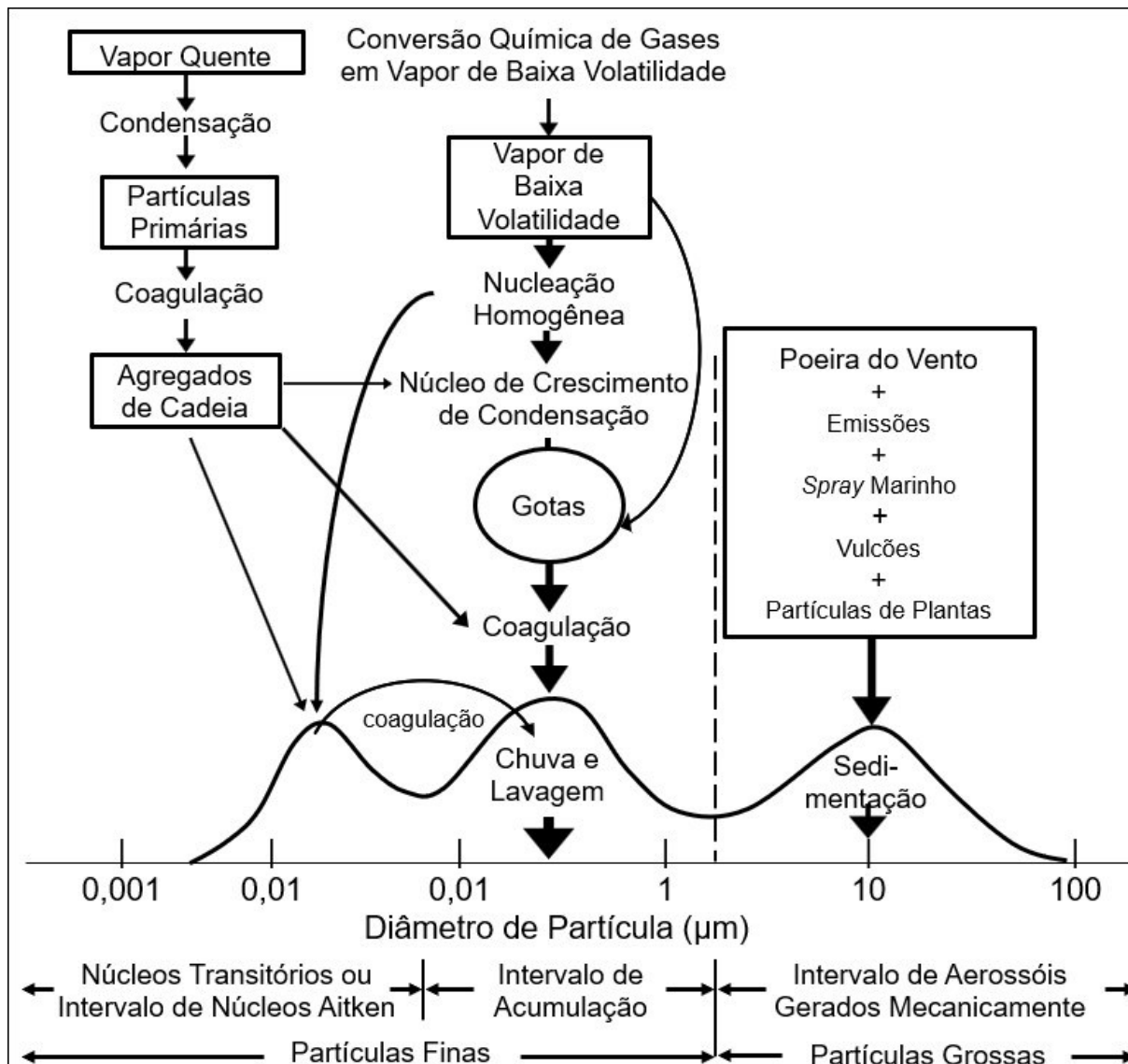
humanas, como por uso de pneus e freios em veículos e em atividades industriais.^{6,15} Processos secundários, em que partículas são formadas em reações químicas entre gases e pela coagulação de partículas de menor d_a , como já citado também originam parte das partículas finas.^{6,13}

Na moda grossa ($d_a > 2,5 \mu\text{m}$) estão as partículas formadas principalmente em processos físicos como os de abrasão e ressuspensão. As partículas grossas, em geral, são provenientes de fontes primárias, mas também podem ser formadas na desintegração de fragmentos maiores de matéria. A composição destas partículas, portanto, é semelhante à do solo da região. Entretanto, a desintegração de folhagens pelo vento, pólen, esporos fúngicos e erupções vulcânicas também geram partículas grossas. Em várias regiões o MP grosso possui caráter básico devido à presença de carbonatos de cálcio e outros sais provenientes do solo.⁶ Por terem uma alta taxa de deposição pela ação da gravidade, estas em geral estão presentes em menor número que as de menor d_a , e assim como as demais, suas concentrações são maiores próximas as fontes de emissões.^{10,11,22}

A remoção do MP da atmosfera ocorre por meio de dois principais processos, a deposição seca devido à gravidade, e a deposição úmida causada pela ação das chuvas, na qual as partículas são retiradas do ar pelas gotas de água.^{6,22} As partículas grossas em geral tendem a serem depositadas rapidamente pelo efeito da gravidade, enquanto as partículas finas podem permanecer durante dias ou semanas em suspensão no ar.^{6,22}

Na FIGURA 1.2 é apresentado um esquema resumindo as informações apresentadas anteriormente, desde a distribuição do número de partículas até os processos envolvidos na formação e remoção da atmosfera, incluindo algumas das principais fontes de emissões de MP.

FIGURA 1.2 - Esquema com a distribuição de diferentes tamanhos de partículas de material particulado atmosférico, com a indicação das principais fontes, modas e mecanismos de formação e remoção.



Fonte: Adaptado de SEINFELD e PANDIS¹².

1.2.2 Composição química do material particulado e principais fontes de emissões

1.2.2.1 Aspectos gerais

A composição do MP, assim como seu tamanho, é dependente das fontes de emissões, e corresponde a uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas.²² Os principais componentes determinados são íons, elementos (incluindo metais), carbono orgânico e carbono elementar.^{23,24}

Os íons mais abundantes no MP são inorgânicos, principalmente nitrato, sulfato e amônio. Esses íons são emitidos durante a queima de combustíveis e de biomassa, em processos industriais, decomposição de matéria orgânica e por atividades agrícolas.^{6,23,25,26} Já os elementos mais frequentemente determinados são Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V, Ti e Zn.²⁷ Elementos como Al, Ca, Co, Fe, Li, Mn, Si, Sr, e U são comumente associados as emissões por ressuspensão do solo, além de alguns deles serem emitidos em processos industriais (por exemplo As, Cu, Ni, V e Zn) e em veículos (por exemplo Ba e Br).^{23,26}

No MP também são determinados compostos orgânicos como sacarídeos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), bifenilas policloradas, dibenzodioxinas policloradas, furanos, diversos compostos orgânicos semivoláteis, hopanos, ácidos orgânicos, olefinas, cetonas, quinonas, aldeídos, compostos nitrogenados, entre outros.^{23,26,28} Em geral, compostos orgânicos são os principais constituintes do MP fino, constituindo cerca de 70% de sua massa.²³ Os compostos orgânicos presentes nas partículas finas são emitidos principalmente durante a queima de combustíveis fósseis e de biomassa, ou gerados de maneira secundária a partir de emissões antrópicas ou naturais. No MP grosso, a maioria dos compostos orgânicos é emitido por fontes biogênicas. O carbono elementar, por vezes também chamado carbono negro, é emitido exclusivamente pela queima incompleta de combustíveis a base de carbono e está presente principalmente no MP fino.²⁴

Portanto, há uma ampla variedade de compostos presentes no MP. Entretanto, íons, sacarídeos e HPA e derivados foram quantificados nesse trabalho.

1.2.2.2 Sacarídeos

Sacarídeos presentes no MP são comumente utilizados como marcadores de emissões causadas por plantas (diretamente ou na queima da

vegetação), pela ressuspensão do solo, por bactérias e por esporos de fungos.^{21,29-}

³² No MP estão presentes monossacarídeos, dissacarídeos, anidroaçúcares e polióis.^{29,32}

Os anidroaçúcares: levoglucosano, manosano e galactosano estão associados as emissões por queima de biomassa e entre os principais compostos solúveis em água presentes no MP.²⁹ O levoglucosano é produzido pela pirólise da celulose e da hemicelulose durante a queima de biomassa, já seus isômeros manosano e galactosano são produtos da degradação pirolítica da hemicelulose. Geralmente a pirólise ocorre em temperaturas acima de 300 °C, porém em experimentos de combustão controlada, o levoglucosano só foi detectado em temperaturas entre 150-350 °C. Esse comportamento é atribuído à presença de íons inorgânicos nas madeiras que acarretam a pirólise em temperaturas mais baixas.³²

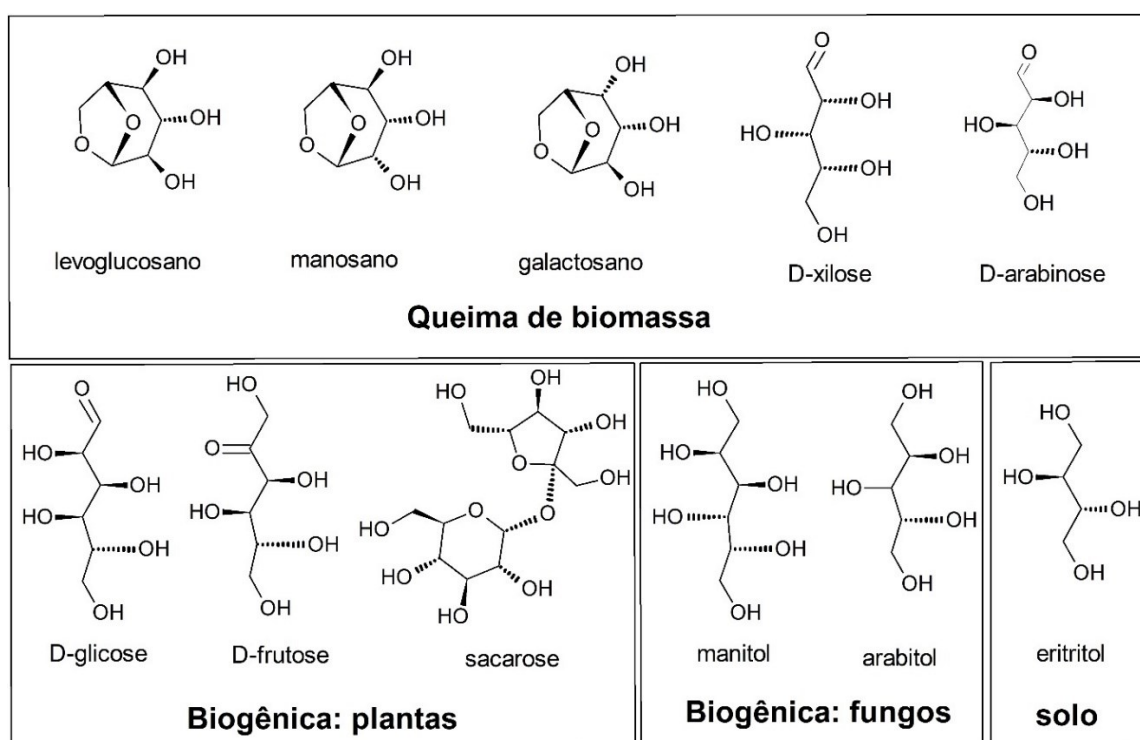
Apesar do levoglucosano indicar emissões por queima de biomassa, para determinação do tipo de biomassa queimada, deve-se utilizar razões entre as concentrações dos três anidroaçúcares: entre levoglucosano e manosano (L/M), manosano e galactosano (M/G) e levoglucosano e galactosano (L/G).³² Isso pode ser feito, pois a proporção das emissões de levoglucosano e seus isômeros são dependentes do tipo de biomassa queimada e das condições de queima.^{29,32} As variações nos valores de L/G e L/M em geral são similares, sendo mais usual realizar a discriminação das fontes utilizando como referência os valores de L/M.³² Razões L/M entre 2,5 e 3,5 são típicos para queima de madeira macia, valores entre 14 e 17 ou maiores foram relatados para a queima de madeira dura, e em geral razões L/M com valores maiores, entre 25-50, são obtidos para a queima de plantas herbáceas.^{30,32} Uma razão L/M igual a 9 pode indicar a queima de palha de cana-de-açúcar como principal fonte de emissões.³³ Em relação a razão M/G os valores discriminantes estão entre 1,1 e 2,1 para madeira dura, 0,9 e 7,0 para madeira macia e 0,6 e 2,8 para resíduos agrícolas.³²

Os monossacarídeos glicose e frutose, e o dissacarídeo sacarose, são comumente atribuídos as emissões por fontes biogênicas, principalmente pólen e fragmentos de plantas, porém solo, micróbios e biomassa também foram relatados. Os monossacarídeos xilose e arabinose são atribuídos as emissões por queima de biomassa, provavelmente originada na degradação térmica da hemicelulose, pois são monômeros desta última.²⁹

Os polióis: manitol e arabitol, estão associados principalmente as emissões por esporos fúngicos. Embora sejam predominantes nas emissões fúngicas, esses dois compostos também estão presentes em plantas e microrganismos. De fato, alguns estudos identificaram manitol e arabitol no MP emitido pela queima de folhas e de resíduos agrícolas, como a palha de milho. Outro poliol, o eritritol, que é um metabolito de micróbios do solo, pode ser emitido durante a combustão da matéria orgânica do solo.^{29,30}

Na FIGURA 1.3 são apresentadas as estruturas de alguns dos açúcares comumente quantificados no MP e a indicação das fontes de emissões.

FIGURA 1.3 – Estrutura química de alguns açúcares e suas principais fontes de emissões.



Fonte: O autor, 2023.

1.2.2.3 Íons solúveis em água

No MP atmosférico estão presentes tanto íons orgânicos como inorgânicos, que provêm de diversas fontes. Cerca de 60 a 70% da massa absoluta de MP consiste em íons solúveis em água. Os íons potássio (K^+), sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e cálcio (Ca^{2+}) são as espécies predominantes no MP fino, enquanto SO_4^{2-} e NO_3^- e amônio são os preponderantes se consideradas todas as frações de MP.^{6,23,25,26,34}

Os íons sódio (Na^+) e cloreto (Cl^-) podem ser um indicativo de aerossol marinho, porém outras fontes de Cl^- são os veículos e a queima de biomassa.³⁵ Cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) são íons comumente determinados no MP grosso, em geral atribuídos a ressuspensão do solo.^{26,35}

Os íons K^+ e fosfato (PO_4^{3-}) estão presentes em vegetais, e por sua vez, têm sido utilizados como marcadores de queima de biomassa.^{21,31,33} Esses íons estão presentes em grandes quantidades em fertilizantes, portanto esta é outra possível fonte desses íons.

Os íons SO_4^{2-} e NO_3^- podem indicar fontes primárias de emissões industriais, veiculares e por queima de biomassa. Contudo, grande parte desses íons constituem os aerossóis secundários, ou seja, são formados na atmosfera como produto das reações dos ácidos sulfúrico (H_2SO_4) e nítrico (HNO_3) com outros compostos. O H_2SO_4 é produzido a partir do dióxido de enxofre (SO_2), o qual é emitido em grandes quantidades tanto por fontes naturais como antrópicas. O SO_2 emitido por fontes primárias é, após alguns dias das emissões, transformado em ácido sulfúrico que circula pelo ar como um aerossol em fase líquida devido a sua elevada afinidade com a água. Já o HNO_3 , formado na atmosfera pela oxidação de óxidos de nitrogênio, é condensado sobre partículas pré-existentes em menor quantidade que o H_2SO_4 devido a sua maior pressão de vapor. A presença desses ácidos pode propiciar caráter mais ácido as partículas finas, porém estes compostos podem ser neutralizados ao reagir com o gás amônia ou com outros compostos de caráter básico como carbonatos.^{5,6,22,26,36}

O íon amônio (NH_4^+) é comumente associado ao MP de origem secundária, sendo produzido a partir da amônia (NH_3) emitida por fontes primárias. A NH_3 é emitida principalmente pela pecuária e por fertilizantes, porém processos industriais, emissões veiculares e a volatilização a partir do solo e dos oceanos são outras fontes de emissões.²⁵

Os íons oxalato, glicolato, formiato e acetato podem ter origem secundária, em que são formados a partir de compostos orgânicos voláteis em reações fotoquímicas na atmosfera.^{37,38} Acetato e formiato também podem ter origem biogênica, podem ser emitidos por queima de combustíveis em veículos e pela queima de biomassa.^{35,39,40}

1.2.2.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados

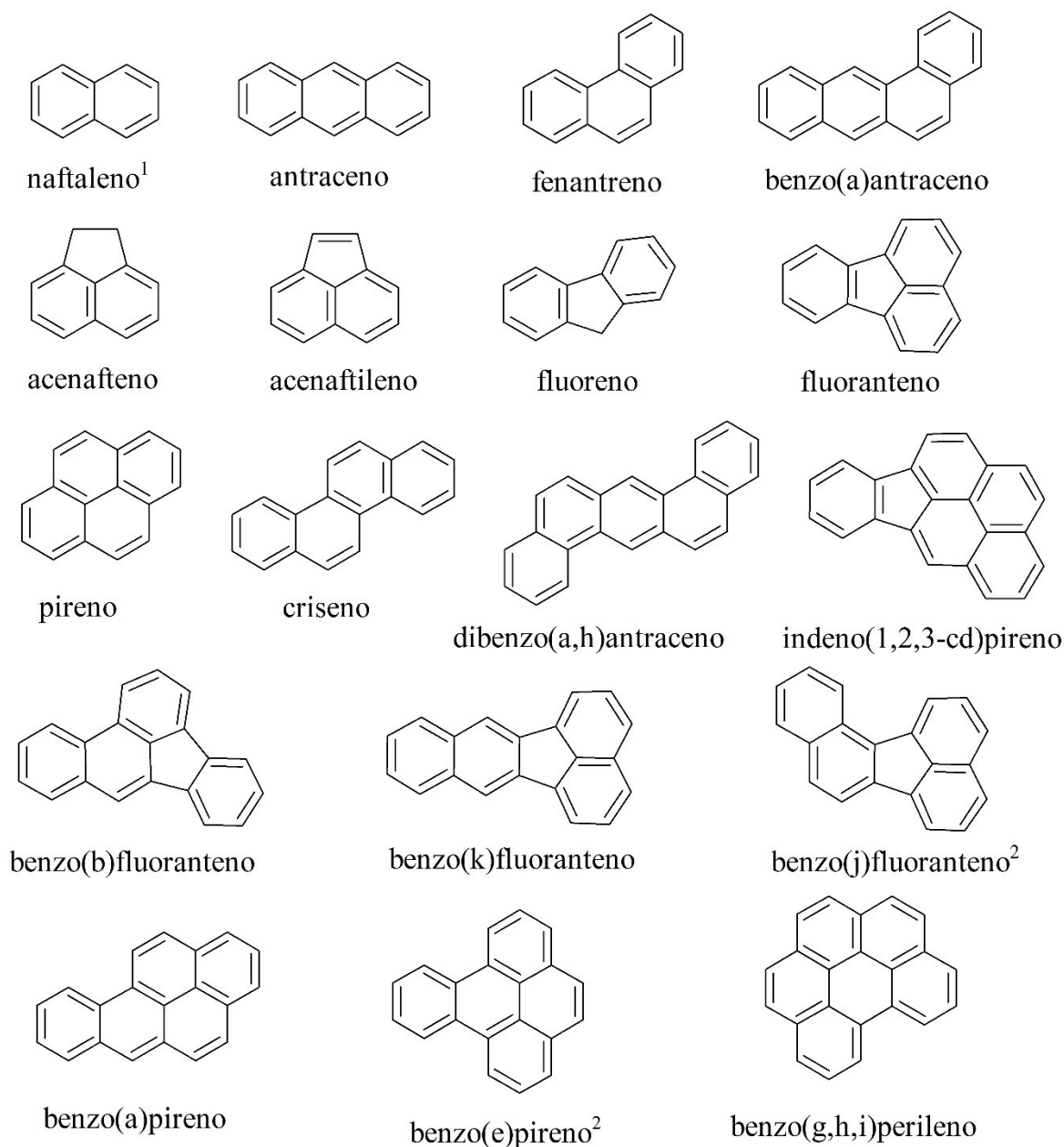
Outra importante classe constituinte do MP são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Os HPA com 2 ou 3 anéis aromáticos são classificados como de baixa massa molecular enquanto os que possuem 4 ou mais anéis aromáticos são classificados como de alta massa molecular.^{41,42} Esses compostos são onipresentes na atmosfera, devido às diversas fontes de emissões, que incluem principalmente processos de combustão antrópicas, como as queimas incompletas de biomassa, combustíveis fósseis e emissões industriais, mas também processos de combustões naturais, como incêndios florestais, ou erupções vulcânicas.⁴²⁻⁴⁴ Desde os anos 2000 tem sido registrados aumentos nas concentrações de HPA em regiões mais urbanizadas e industrializadas devido ao aumento das atividades antrópicas em especial a queima de combustíveis fósseis.^{45,46}

Os HPA são muito estudados por possuírem potencial mutagênico e carcinogênico.⁴⁷ Por carcinogênica entende-se uma exposição capaz de aumentar a incidência de câncer, com a diminuição da latência entre a exposição e o aparecimento da doença ou aumento sua gravidade ou multiplicidade.⁴⁷ Já uma substância mutagênica é aquela que tem a capacidade de alterar permanentemente

o ácido desoxirribonucleico (DNA, do inglês *deoxyribonucleic acid*), o que em geral causa efeitos negativos a um organismo ou a seus descendentes.⁴⁸ A carcinogenicidade é maior quanto maior a massa molecular do HPA, porém os de menor massa molecular apresentam maior toxicidade aguda.^{41,49,50} Fatores como modo, dose e duração das exposições são determinantes para a severidade dos efeitos tóxicos causados pelos HPA. Efeitos agudos incluem irritação nos olhos, vômito, diarreia, confusão mental, irritação da pele e inflamação. De um modo geral os HPA possuem biotoxicidade, fototoxicidade, teratogenicidade, imunotoxicidade, genotoxicidade e carcinogenicidade.⁵¹ Entretanto, destaca-se que os HPA não são mutagênicos diretos, portanto precisam de uma ativação metabólica para reagir com o DNA.⁴¹

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA, do inglês *United States Environmental Protection Agency*) lista 16 HPA como poluentes prioritários, enquanto a Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças dos Estados Unidos (ATSDR, do inglês *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*) considera como prioritários 17 HPA. Cada agência utilizou diversos critérios nestas classificações, como 1) toxicidade; 2) potencial de exposição humana; 3) frequência de ocorrência em locais de resíduos perigosos da lista de prioridades nacionais; e 4) volume extenso de informações disponíveis.^{47,52} As estruturas químicas dos HPA considerados prioritários pelas ATSDR e US-EPA são apresentados na FIGURA 1.4.

FIGURA 1.4 - Estrutura química dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) e pela Agência de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças dos Estados Unidos (ATSDR).



¹Presente apenas na lista da US-EPA; ²presente apenas na lista da ATSDR.

Fonte: O autor, 2023.

Na atmosfera os HPA podem ser oxidados, produzindo seus derivados nitrogenados (nitro-HPA) e oxigenados (oxi-HPA).⁴¹ Esses derivados são formados a partir de reações fotoquímicas entre os HPA e óxidos de nitrogênio

(NO_x) ou O₃.^{41,53} Os nitro-HPA e oxi-HPA podem ainda ser emitidos diretamente em processos de combustão, assim como os HPA.⁴¹

Esses derivados vêm sendo amplamente estudados nos últimos anos devido aos maiores potenciais mutagênicos e/ou carcinogênicos que os HPA de origem.^{41,53} Isto porque os nitro-HPA e oxi-HPA possuem ação direta como mutagênicos, ao contrário dos HPA, que precisam ser ativados. Porém, ainda são necessários mais estudos para a obtenção de conclusões mais robustas acerca da carcinogenicidade desses compostos.⁴¹

Recentemente um modelo atmosférico em escala global foi utilizado para estimar o risco de câncer associado aos 16 HPA considerados prioritários pela US-EPA e vários dos seus derivados nitro-HPA. A conclusão deste estudo foi que os HPA contribuíram com 83% do risco de câncer total e os nitro-HPA pelos 17% restantes. Esses valores foram baseados nas distribuições de concentrações destes analitos estimados pelo modelo, em conjunto com dois métodos para estimar o risco de câncer humano. Cabe destacar que ambos os métodos consideraram o quocientes de equivalência tóxica de cada composto nos cálculos.⁵⁴

A Organização Mundial da Saúde (OMS) selecionou o benzo(a)pireno (BaP) como um indicador para a avaliação dos potenciais riscos à saúde humana devido à exposição aos HPA, pois esse composto é carcinogênico para humanos.⁵⁵ Mais detalhes e a fórmula de cálculo do risco de câncer são apresentados na seção 3.8.1.

Como no MP estão presentes outros HPA que também são carcinogênicos e/ou mutagênicos, as estimativas dos riscos podem ser calculadas para cada um utilizando uma parametrização pelo índice benzo(a)pireno equivalente (BaPE). Neste é avaliado o risco da exposição a cada HPA mutagênico e/ou carcinogênico em comparação com o BaP.^{56,57} Mais detalhes e a fórmula para o cálculo do BaPE são apresentados na seção 3.8.2.

1.3 Riscos à saúde, legislações e outros impactos associados ao material particulado

1.3.1 Riscos à saúde

A poluição atmosférica é um dos principais riscos ambientais a saúde humana. A exposição a poluição do ar tem o potencial de causar diversos efeitos adversos como irritação nos olhos, doenças de pele, complicações neuropsiquiátricas, doenças respiratórias, doenças cardiovasculares e câncer. Em geral, a poluição do ar aumenta o risco de desenvolvimento de câncer de pulmão, asma, Alzheimer, Parkinson e retinopatia.⁵⁸

As doenças cardiovasculares associadas a poluição ocorrem devido aos processos de inflamação vascular e aumento no risco de arteriosclerose por calcificação prematura da aorta e das coronárias. Há ainda maior risco de formação de trombos, como consequência do aumento dos fatores de coagulação e das concentrações de espécies reativas de oxigênio (ROS, do inglês *reactive oxygen species*).⁵⁸

No sistema respiratório a poluição do ar leva a efeitos destrutivos nas células do pulmão. Com a exposição persistente ocorre a produção contínua de ROS, as quais geram citocinas e *a posteriori* disfunção celular e doenças no sistema respiratório.⁵⁸

A OMS estimou que cerca de 6,7 milhões de pessoas morrem anualmente em decorrência da poluição do ar. Deste total, cerca de 4,2 milhões de mortes prematuras são relacionadas a poluição do ar externo, sendo que 89% ocorrem em países de baixa ou média renda. A OMS estima que em 2019 cerca de 37% das mortes associadas a poluição do ar externo foram causadas por doença isquêmica do coração e acidente vascular cerebral, 18% por doença pulmonar obstrutiva crônica, 23% por infecção aguda das vias aéreas inferiores e 11% devido ao câncer no trato respiratório.⁵⁹

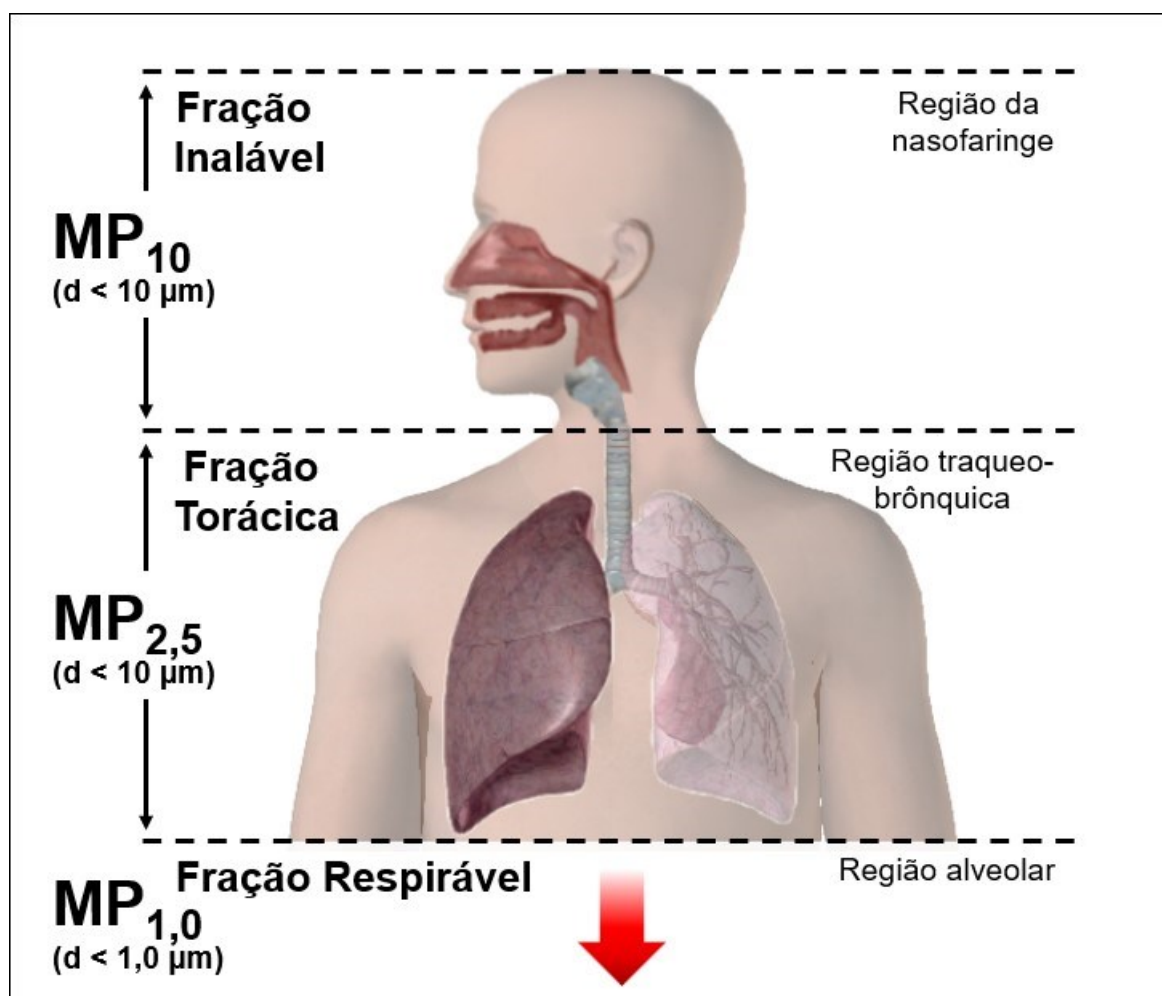
No Brasil, estima-se que a poluição do ar foi responsável pela morte de 51.000 pessoas em 2018.⁷ Diversos estudos tem sido realizados no Brasil para

identificar o impacto da poluição do ar na saúde da população, porém boa parte desses estudos utiliza dados de apenas uma cidade ou região metropolitana e são baseados nas concentrações de material particulado (MP). Por exemplo em um estudo realizado por ROCHA et al.⁶⁰ com dados de concentração de MP_{2,5} (material particulado com $d_a < 2,5 \mu\text{m}$) da região metropolitana de Fortaleza/CE referentes aos anos de 2015 a 2017, os autores estimaram que uma redução de concentração média anual de MP_{2,5} de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ou $10 \mu\text{g m}^{-3}$ poderia respectivamente reduzir de 200 a 580 hospitalizações em decorrência de problemas respiratórios ou cardiovasculares anualmente. Em um estudo conduzido por WIKUATS et al.⁶¹ com dados de concentração de MP_{2,5} da cidade de São Paulo/SP referentes aos anos de 2020 a 2022 foi estimado que cerca de 113 mortes por câncer de pulmão e 24 mortes por doença pulmonar obstrutiva crônica poderiam ser evitadas anualmente se as concentrações de MP_{2,5} na cidade ficassem abaixo dos limites estabelecidos pela OMS. Em um estudo realizado com dados de 5 cidades do Rio Grande do Sul, foi observado que um aumento de 20% nas concentrações médias mensais de MP₁₀ (material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$), SO₂, CO, NO₂ ou O₃ potencialmente leva a um aumento imediato nas internações por problemas respiratórios.⁶²

Dentre os poluentes presentes no ar, o MP é um dos mais estudados, pois causa variados efeitos adversos a saúde humana como: doenças cardiovasculares e respiratórias, aumento do risco de desenvolvimento de câncer e diabetes, prejudica o desenvolvimento infantil e aumenta o risco de demência em idosos.^{7,59} Devido a esses efeitos adversos, agências governamentais de vários países vêm monitorando as concentrações de MP₁₀, que engloba a fração de partículas finas e uma parte da faixa correspondente as partículas grossas. Estas partículas são classificadas como inaláveis, pois podem ser aspiradas da atmosfera (FIGURA 1.5). Além do MP₁₀, também são monitoradas as concentrações de MP_{2,5}, que incluem somente as partículas finas, também chamadas partículas respiráveis. Nessa faixa, estão somente partículas que podem ser depositadas em

regiões mais internas do sistema respiratório (FIGURA 1.5).^{6,63} Com esta deposição no trato respiratório, o MP ativa mecanismos de defesa do organismo como espirros, tosses e o aparelho mucociliar. O espirro ocorre principalmente devido às partículas grossas que por seu tamanho não ultrapassam a região das narinas. As partículas ultrafinas ou o MP_{1,0} (material particulado com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$) atingem a região alveolar e são fagocitadas pelos macrófagos, e então removidas pelo aparelho mucociliar ou sistema linfático (FIGURA 1.5).⁴ Essas partículas são mais danosas e atingem regiões mais sensíveis do corpo humano, mesmo assim, ainda não há legislação que estabeleça limites de concentrações para o MP_{1,0}.

FIGURA 1.5 – Representação das áreas de depósito de material particulado atmosférico nas vias aéreas humanas.



Fonte: GUARIEIRO⁶⁴, FAMIYEH⁶⁵ e ALI⁴⁶.

1.3.2 Legislações

A OMS estabelece valores limites para as concentrações de MP₁₀ e MP_{2,5}, em dois períodos amostrais, sendo eles média em 24 horas e média anual (TABELA 1.1).⁶⁶ No entanto, no estado de São Paulo na legislação atualmente vigente (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013) os limites de concentrações são muito superiores aos da OMS (TABELA 1.1). Neste decreto há várias metas intermediárias (MI) a serem atingidas no decorrer do tempo até o padrão final (PF). Contudo, não há um cronograma definido para o avanço entre essas MI. Em 01/01/2022 entraram em vigor os limites da MI2, que foi estabelecido pela deliberação nº 4 do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) de 19/05/2021 (TABELA 1.1).⁶³

TABELA 1.1 - Padrões de qualidade do ar do estado de São Paulo e da Organização Mundial da Saúde (OMS).

Poluente	Tempo de amostragem	MI1 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MI2* ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MI3 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PF ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OMS ($\mu\text{g m}^{-3}$)
MP ₁₀	24 horas	120	100	75	50	45
	média anual	40	35	30	20	15
MP _{2,5}	24 horas	60	50	37	25	15
	média anual	20	17	15	10	5

MI = meta intermediária; PF = padrão final; * Padrão vigente atualmente no estado de São Paulo. Fonte: CETESB⁶³, CONAMA⁶⁷ e OMS⁶⁶.

No âmbito federal a legislação mais recente é a Resolução nº 491 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) de 19/11/2018, que estabelece MI e PF, iguais ao da legislação do estado São Paulo (TABELA 1.1).⁶⁷ Cabe destacar aqui que em 2022 o Supremo Tribunal Federal (STF), ao julgar a ação direta de inconstitucionalidade nº 6148, determinou que o CONAMA edite, em até 24 meses, uma nova resolução sobre padrões de qualidade do ar. A nova diretriz deve considerar as recomendações da OMS, e caso a legislação não seja editada no prazo estabelecido, as diretrizes da OMS serão estabelecidas no Brasil.⁶⁸

A legislação mais permissiva faz com que as concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ raramente sejam superiores aos limites estabelecidos na legislação local, porém é relativamente comum estas ultrapassarem os limites considerados adequados pela OMS.^{20,21,33,69}

1.3.3 Outros impactos associados ao material particulado

Além dos impactos na saúde, os aerossóis podem interferir no balanço radiativo global. Essa interferência ocorre diretamente, dado que os aerossóis espalham e absorvem a luz solar, e indiretamente, atuando como núcleos de condensação de nuvens e aumentando o albedo das mesmas.⁷⁰ O estudo mais recente do Painel intergovernamental para mudanças climáticas (IPCC, do inglês *Intergovernmental Panel on Climate Change*) concluiu que levando em consideração os anos 1750 vs. 2019 a forçante radiativa devido aos aerossóis foi igual a $-1,1 \text{ W m}^{-2}$, com intervalo de confiança entre $-1,7$ a $-0,4 \text{ W m}^{-2}$.⁷¹ Um estudo recente estimou que até 2019 o aumento nas concentrações de CO_2 alterou a temperatura mundial em $+1,01 \text{ }^\circ\text{C}$ quando comparado ao ano de 1750, enquanto se considerados todos os gases de efeito estufa de origem antrópica essa alteração foi igual a $+1,81 \text{ }^\circ\text{C}$. Por outro lado, nesse mesmo período houve uma variação de $-0,50 \text{ }^\circ\text{C}$ devido aos aerossóis, portanto sem o efeito resfriador dos aerossóis o limite de aumento na temperatura mundial de $1,5 \text{ }^\circ\text{C}$, estabelecido no acordo de Paris, já teria sido atingido.^{70,71}

Com as reduções nas concentrações dos aerossóis, que são necessárias devidos aos impactos nocivos na saúde e no meio-ambiente, ocorrerá um aumento na forçante radiativa. Isto vem sendo chamado de penalidade climática das melhorias na qualidade do ar. Porém, ressalta-se que nem todo constituinte do aerossol possui esse efeito resfriador, sendo que os estudos são baseados principalmente na tendência de redução nas concentrações de SO_2 . Considerando dados a partir dos anos 2000 houve um aumento na forçante radiativa associada a redução nas concentrações dos aerossóis de $0,1$ a $0,3 \text{ W m}^{-2}$

em 2019, o que representa 12% do valor total calculado pelo IPCC para o período de 1750-2019.^{70,71}

1.4 Identificação das fontes de emissões de material particulado e avaliação do impacto na saúde

A identificação da contribuição das diferentes fontes de emissões de MP e suas proporções (*source apportionment*), bem como a avaliação de seu impacto na saúde, são medidas essenciais para subsidiar o debate e desenvolvimento de estratégias de redução/mitigação da poluição do ar.

Nos estudos de *source apportionment* diferentes métodos podem ser utilizados, como a identificação de compostos marcadores de fontes específicas de emissões em conjunto com a utilização de modelos estatísticos receptores, por exemplo o modelo de fatoração de matriz positiva (PMF, do inglês *Positive Matrix Factorization*), a análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) e o modelo de balanço químico de massas (CMB, do inglês *Chemical Mass Balance*).⁷²⁻⁷⁴ Para que um modelo estatístico seja adequado a identificação da contribuição das diferentes fontes de emissões de MP e suas proporções, é necessário que alguns critérios de ordem física sejam atendidos: 1) deve ser possível explicar as observações, ou seja, os dados originais devem ser reproduzidos pelo modelo; 2) a soma das contribuições (massa) das espécies químicas previstas para cada fonte deve ser menor ou igual à massa total; 3) as fontes não podem ter uma porcentagem negativa de um elemento (apenas contribuições positivas) e 4) como uma fonte não pode emitir massa negativa, então todas as contribuições de fontes de emissões para o MP devem ser não negativas.⁷³ Dentre os modelos estatísticos receptores o PMF tem se destacado na identificação das contribuições de diferentes fontes de emissões para o MP, o que se deve principalmente a não obrigatoriedade do conhecimento prévio dos perfis de fontes, o que é uma vantagem frente ao modelo CMB, sua simplicidade e restrições de não negatividade o que é uma vantagem frente à PCA.⁷² Além desses

fatores elencados, o modelo PMF possui um *software* livre para fins acadêmicos e com interface de usuário que possibilita uma utilização com relativa facilidade, sendo esses portanto os principais motivos de sua maior utilização em estudos de *source apportionment*.

Nos estudos de impactos da poluição do ar na saúde da população podem ser utilizados estudos epidemiológicos. Recentemente o escritório europeu da OMS desenvolveu o *software* AirQ+ que pode ser utilizado para quantificar os efeitos a saúde devido à exposição a poluição do ar.^{55,61,75} Este tipo de estudo ainda não havia sido realizado na cidade de São Carlos (SP).

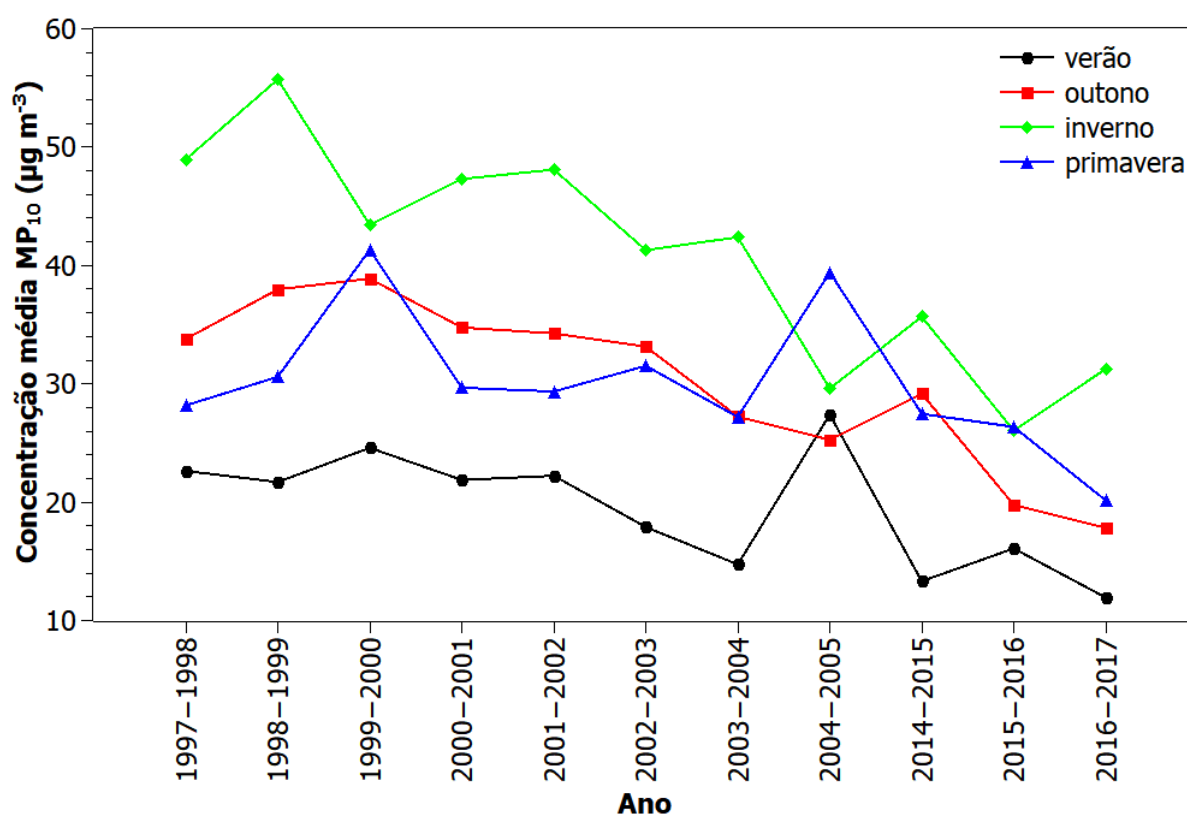
1.5 Concentrações de material particulado de São Carlos em anos anteriores

No passado, a queima da palha de cana-de-açúcar para facilitar a colheita manual era uma prática comum na região, o que acarretava maiores concentrações de MP₁₀ principalmente no período seco (abril a setembro). Porém, desde 2007 essa prática vem sendo gradualmente eliminada no estado de São Paulo, o que é fruto de um acordo entre os produtores de cana-de-açúcar e o governo estadual. Em anos recentes, mais de 95% da produção no estado é realizada de maneira mecanizada.^{76,77}

Em São Carlos, no período de setembro de 1997 a janeiro de 2000 foram registradas concentrações de MP₁₀ entre 12,1 e 100 $\mu\text{g m}^{-3}$.⁷⁸ Entre os anos de 1999 e 2002 foram registradas concentrações médias de MP₁₀ e MP_{2,5} iguais a $35,1 \pm 12,2 \mu\text{g m}^{-3}$ e $12,5 \pm 7,8 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente.⁷⁹ Entre 2014 e 2015 foi registrada uma concentração média de MP₁₀ igual a $28 \pm 15 \mu\text{g m}^{-3}$, com mínima de $4 \mu\text{g m}^{-3}$ e máxima de $92 \mu\text{g m}^{-3}$.⁶⁹ Já em um estudo mais recente, foram comparadas as concentrações de MP₁₀ monitoradas nos anos de 1997 a 2005 com àquelas de 2014 a 2017, sendo observadas quedas nas concentrações, como pode ser observado na FIGURA 1.6 em que são apresentadas as concentrações médias de MP₁₀ determinadas em São Carlos nas diferentes estações de anos anteriores.⁶⁹

Essa diminuição foi atribuída a implementação de legislações de controle de emissões mais restritivas, especificamente a lei estadual nº 997 de 31 de maio de 1976 e o decreto estadual nº 54.487 de 26 de junho de 2009.⁶⁹ Entretanto, outro fator que provavelmente apresentou influência nessa redução é o gradual abandono da prática da queima da palha de cana-de-açúcar em anos recentes.

FIGURA 1.6 – Concentrações médias de material particulado com diâmetro menor ou igual a 10 μm (MP_{10}) determinadas na cidade de São Carlos em anos anteriores separadas nas diferentes estações do ano.



Fonte: ALEXANDRINA et al.⁶⁹.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi realizar a determinação de marcadores químicos no MP atmosférico da cidade de São Carlos, incluindo amostras fracionadas por tamanho de partícula, para identificar as principais fontes de emissões atmosféricas. De modo a entender como estas vêm sendo alteradas e suas possíveis implicações ambientais e principalmente na saúde.

Os objetivos específicos foram:

- Monitorar as concentrações de MP_{10} , $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$ na cidade de São Carlos;
- Quantificar marcadores orgânicos e inorgânicos presentes nestas amostras de MP atmosférico;
- Identificar as principais fontes de emissões de MP em São Carlos e estimar a contribuição de cada fonte para a massa de MP, utilizando um modelo estatístico receptor (*source apportionment*);
- Analisar e interpretar os dados obtidos a procura de diferenças e tendências temporais e sazonais;
- Comparar as concentrações determinadas com os limites estabelecidos nas legislações, resolução CONAMA 491/2018 e Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013, e com os valores preconizados pela OMS;
- Avaliar o efeito da poluição atmosférica na saúde humana utilizando as concentrações de MP e os números e as causas de óbitos.

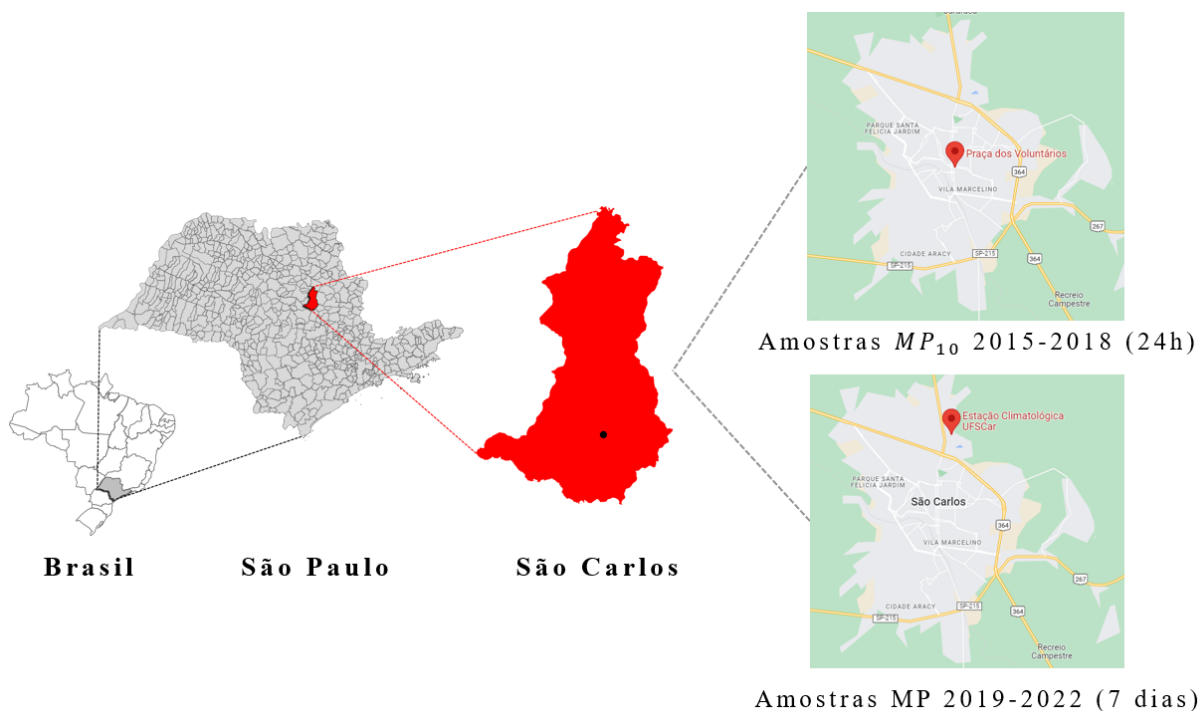
3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Local de amostragem

O município de São Carlos está localizado na região central do estado de São Paulo. O clima na região é tropical de altitude, apresentando duas estações bem delimitadas: um verão chuvoso e um inverno seco. O cerrado era a vegetação original predominante, além de áreas férteis de Mata Atlântica, porém hoje restam apenas fragmentos de ambos. Segundo o último censo realizado pelo IBGE, em 2022, a cidade possui 254.822 habitantes.⁸⁰ As principais atividades econômicas estão relacionadas ao setor agropecuário e industrial, sendo chamada de Capital da Tecnologia. O setor industrial é amplo, incluindo diversas empresas nacionais e multinacionais de diversas áreas.⁸¹

As amostras de MP₁₀ foram coletadas na região central de São Carlos, na Praça dos Voluntários (-22.01994, -47.89014), em frente ao Mercado Municipal (FIGURA 3.1). As amostras de MP fracionado por tamanho foram coletadas na estação climatológica (-21,98020; -47,88394), localizada no *campus* de São Carlos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar, FIGURA 3.1). Estas coletas foram realizadas a uma altura de cerca de 1,50 m em relação ao solo.

FIGURA 3.1 - Localização da amostragem de material particulado atmosférico.

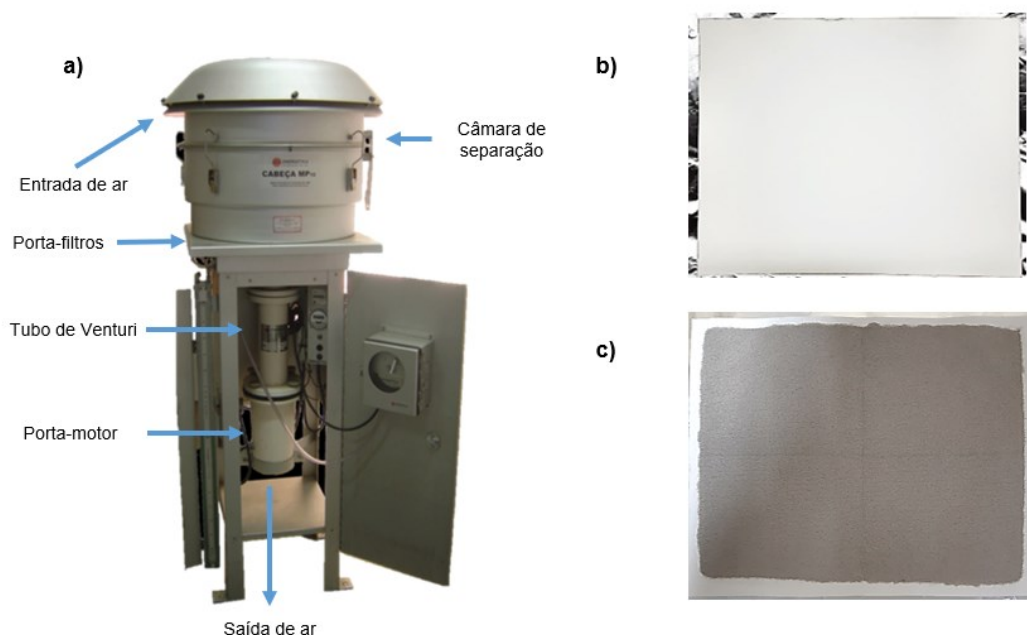


FONTE: Elaborado pelo autor com adaptações de Your Free Templates⁸², Mapas Para Colorir⁸³ e Google Maps⁸⁴.

3.2 Amostragem e análise gravimétrica

As amostras de MP₁₀ foram coletadas em filtros de fibra de vidro (FFV; 20,3 × 25,4 cm, Whatman® GF/A 1820–866), de janeiro de 2015 a dezembro de 2018. As amostras foram coletadas por Eduardo Carlos Alexandrina conforme descrito em ALEXANDRINA et al.⁸⁵. Do total de amostras coletadas, 91 foram cedidas e utilizadas na realização desse trabalho. Resumidamente nas coletas foi utilizado um amostrador de grande volume da marca Energética, modelo AGV MP10 (FIGURA 3.2), que é configurado para aspirar o ar com um fluxo de cerca de 1,13 m³ min⁻¹ (desvio < 1% em 24 h). Possui um dispositivo de separação que permite somente a entrada de MP com $d_a \leq 10 \mu\text{m}$. Antes e depois das amostragens os filtros foram mantidos por 24 horas em dessecador, e em seguida foram realizadas as análises gravimétricas. Então as amostras foram embaladas em papel Kraft e sacos plásticos, sendo armazenadas a -22 °C até as análises.

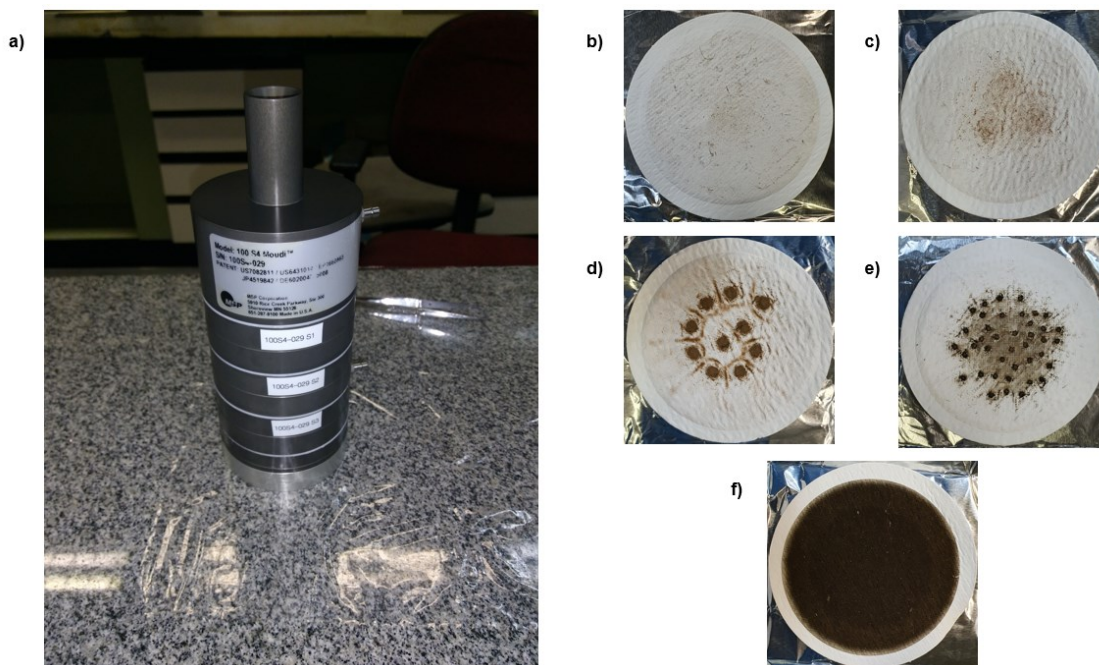
FIGURA 3.2 - a) amostrador AGV MP10, com destaque para um filtro de fibra de vidro b) antes da amostragem e c) depois da amostragem de material particulado.



FONTE: Adaptado de DO NASCIMENTO⁸⁶ e do site da ENERGÉTICA⁸⁷.

Amostras de MP fracionado por tamanho foram coletadas por 7 dias em filtros de fibra de quartzo (FFQ; 47 mm, Whatman® QM-A 1851-047), de dezembro de 2019 a dezembro de 2022. Foram coletadas 86 amostras utilizando um amostrador de pequeno volume modelo MOUDI 100 S4 da marca TSP configurado para aspirar o ar com um fluxo de 30 L min^{-1} (FIGURA 3.3). Este amostrador coleta 5 frações de MP com diferentes diâmetros aerodinâmicos sendo elas: 1) $d_a > 18 \mu\text{m}$; 2) $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$; 3) $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$; 4) $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$; 5) $d_a < 1,0$. Antes e depois das amostragens os filtros foram acondicionados em dessecador durante 24 horas e em seguida foi realizada a análise gravimétrica utilizando uma balança microanalítica (Mettler Toledo AG245) em uma sala com umidade relativa do ar controlada (30% - 50%). A concentração de MP coletado foi calculada subtraindo a massa antes da amostragem da massa após a amostragem, médias de 5 medidas realizadas antes e depois, e dividindo pelo volume de ar amostrado.

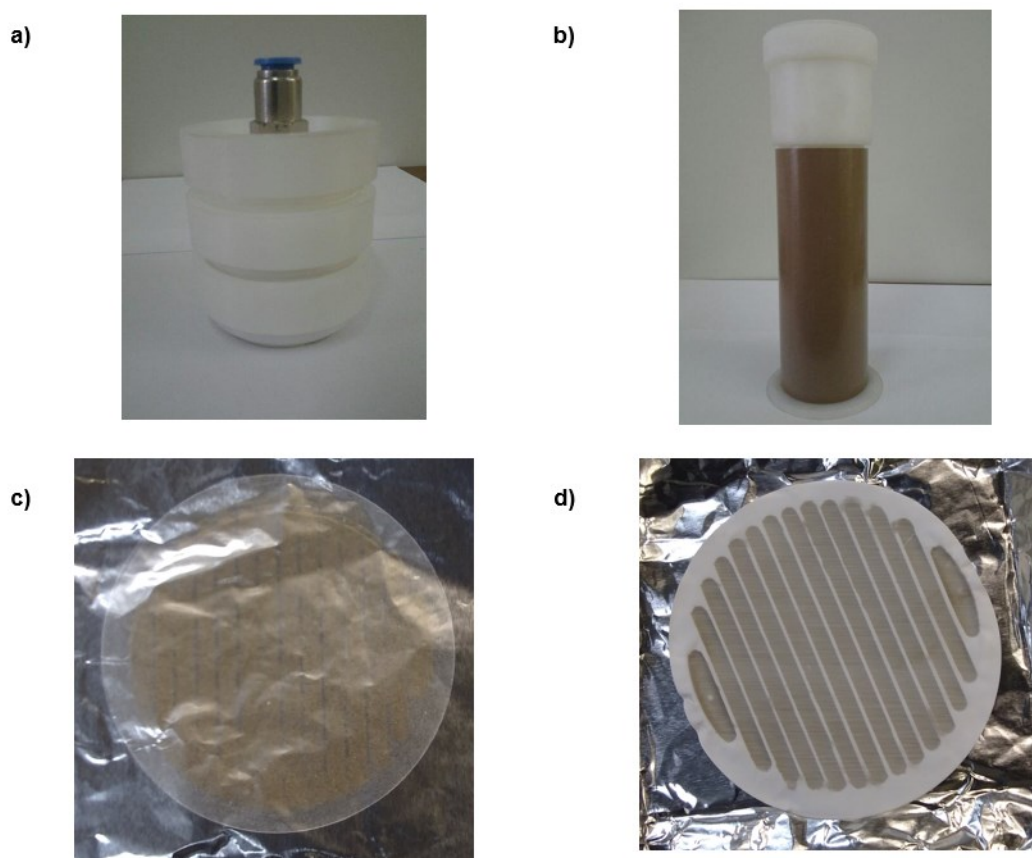
FIGURA 3.3 - a) amostrador MOUDI 100 S4 e filtros de fibra de quartzo pós amostragem de material particulado: b) $d_a > 18 \mu\text{m}$, c) $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$, d) $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$, e) $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$ e f) $d_a < 1,0$.



FONTE: O autor, 2023.

Também foram realizadas coletas de MP fracionado utilizando um amostrador do tipo *Stacked Filter Unit* (SFU, FIGURA 3.4), as quais ocorreram em paralelo as realizadas com o amostrador MOUDI. Foram coletadas 56 amostras. Este amostrador permite a coleta de 2 frações de MP com diferentes diâmetros aerodinâmicos sendo eles: 1) $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$ (MP grosso); 2) $d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$ (MP fino). Para a coleta de MP grosso foram utilizados filtros de policarbonato (FPPE) com diâmetro de poro de $8 \mu\text{m}$ (47 mm, Whatman® Cyclopore® WHA70604714). Enquanto para o MP fino foram utilizados filtros de Teflon® (FPTFE) com diâmetro de poro de $0,45 \mu\text{m}$ (47 mm, Sartorius Stedim Biotech, 11806-47-N).

FIGURA 3.4 - a) *Stacked Filter Unit* (SFU) b) amostrador dicotômico c) filtro de policarbonato após amostragem de material particulado grosso e d) filtro de Teflon® após amostragem de material particulado fino.



FONTE: O autor, 2023.

3.3 Preparo dos filtros pré-amostragem

Antes das amostragens os FFV e FFQ foram aquecidos a 400 °C e 800 °C, respectivamente, durante 4 horas para eliminar possíveis resquícios de compostos orgânicos. Já os FPPE e FPTFE foram mantidos em banho de água ultrapura durante 24 horas antes das amostragens para eliminar possíveis resquícios de compostos iônicos. Em seguida, todos os filtros foram guardados em papel alumínio previamente calcinado durante 4 horas em 400 °C, então os invólucros de papel alumínio foram numerados e mantidos em dessecador até as amostragens.

3.4 Análise química

3.4.1 Sacarídeos

3.4.1.1 Método de extração

O método de extração para determinação de sacarídeos foi baseado nos descritos por MEDEIROS e SIMONEIT⁸⁸, VASCONCELLOS et al.⁸⁹ e URBAN et al.³¹. Os filtros de FFV (20,3 × 25,4 cm) foram cortados em formato circular com diâmetro de 47 mm. Como os FFQ utilizados possuem 47 mm de diâmetro, estes não foram cortados conforme descrito anteriormente para os FFV.

Antes das extrações, ambos, os FFV cortados e os FFQ, foram dopados com uma solução contendo os padrões internos (PI) de açúcares (levoglucosano-¹³C - Cambridge Isotope Laboratories; frutose-¹³C e manitol-¹³C - Santa Cruz) de modo a obter uma concentração final de cada padrão igual a 1,0 µg mL⁻¹. Em seguida, os filtros foram cortados com tesoura, para aumentar a superfície de contato, e os fragmentos dos filtros foram transferidos para tubos de ensaio. Então foram realizadas extrações sucessivas com 5 mL de uma solução de metanol:diclorometano (3:1; Merck, LiChrosolv) sob agitação em banho de ultrassom (Unique) por 34 minutos cada. Após cada extração, os extratos foram transferidos para balões de fundo redondo. Esse procedimento de extração foi repetido 3 vezes. Após as 3 extrações, os solventes foram evaporados sob pressão reduzida até restar aproximadamente 0,5 mL de extrato utilizando um evaporador rotativo (Fisatom, modelo 802).

Os extratos foram posteriormente filtrados em filtros de seringa de PTFE hidrofílico e diâmetro de poro de 0,22 µm (Analítica). Os balões de fundo redondo foram lavados 3 vezes com 500 µL da solução metanol:diclorometano (3:1), sendo que essas soluções de lavagem também foram filtradas e transferidas para os respectivos frascos (*vials* âmbar de 2 mL). Por fim, os extratos foram completamente secos sob fluxo suave de N₂ e mantidos sob refrigeração (-18 °C) até as análises.

3.4.1.2 Derivatização

Para permitir a análise dos sacarídeos por cromatografia gasosa é necessário realizar uma etapa de derivatização. Aos extratos secos foram adicionados 40 µL de N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida (BSTFA) com 1% de trimetilclorosilano (TMCS, Sigma-Aldrich) e 10 µL de piridina (Merck). Essas soluções foram agitadas em vórtice (Gehaka, modelo AV-2) por 30 segundos, e mantidas a 70 °C (banho Shel-Lab, modelo 1225 PC) durante 3 horas para a derivatização. Em seguida, foram resfriadas e adicionados 950 µL de hexano (Sigma-Aldrich). Após agitação e homogeneização, 1 µL dessa solução foi injetada em um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (GC-MS, do inglês *gas chromatograph coupled to mass spectrometer*).

3.4.1.3 Condições instrumentais

As análises de açúcares foram realizadas em GC-MS (Shimadzu, GCMS-QP-2010) utilizando uma coluna Rtx-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; Restek), que é composta por (5% difenil)-95% dimetilpolisiloxano. As injeções de 1 µL de solução foram realizadas com um autoamostrador (Shimadzu, AOC-20i).

As condições cromatográficas foram adaptadas de URBAN et al.³¹ e são apresentadas na TABELA 3.1. Na quantificação foi utilizado o modo de seleção de íons (*Selected Ion Monitoring* - SIM), e os analitos em ordem crescente de tempo de retenção (TR), bem como as razões massa/carga (m/z) dos íons monitorados são apresentadas na TABELA 3.2.

TABELA 3.1 - Condições instrumentais para as análises de sacarídeos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Parâmetros	Condições utilizadas
Gás de arraste	Hélio
Vazão do gás	1,18 mL min ⁻¹
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do injetor	280 °C
Temperatura da fonte de íons	250 °C
Temperatura da interface	290 °C
Rampa de aquecimento da coluna	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Injeção a 65 °C ➤ Aumento de 5 °C min⁻¹ até 150 °C ➤ Aumento de 3 °C min⁻¹ até 290 °C, mantido por 1 min
Modo do espectrômetro de massas	Impacto de elétrons
Energia de ionização	70 eV
Voltagem do detector	0,2 kV

Fonte: Adaptado de URBAN et al.³¹.

TABELA 3.2 – Fórmula molecular de cada analito e padrões internos, massa molecular (MM), massa molecular dos derivados trimetil silanizados (TMS), tempos de retenção e razões *m/z* dos íons monitorados na análise de sacarídeos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

(*Continua*)

Analito	Fórmula molecular	MM	MM do derivado TMS	Tempo de retenção (min)	Íon de quantificação (<i>m/z</i>)	Íons de confirmação (<i>m/z</i>)
eritritol	C ₄ H ₁₀ O ₄	122	411	19,56	147	205; 217
D-(-)-arabinose*	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	438	22,40	217	191; 204
D-(-)-arabinose*	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	438	23,25	217	191; 204
D-(-)-ribose*	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	438	23,31	217	191; 204
galactosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	378	23,48	217	147; 204
D-(-)-ribose*	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	438	23,64	217	191; 204
manosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	378	24,08	204	147; 217
levoglucosano- ¹³ C	¹³ C ₆ H ₁₀ O ₅	168	384	24,73	220	206
levoglucosano	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	378	24,74	204	147; 217
D-(+)-xilose*	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	438	24,92	204	191; 217
xilitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	152	512	25,09	217	147; 205
D-(+)-arabitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	152	512	25,44	217	147; 205

TABELA 3.2 – Fórmula molecular de cada analito e padrões internos, massa molecular (MM), massa molecular dos derivados trimetil silanizados (TMS), tempos de retenção e razões m/z dos íons monitorados na análise de sacarídeos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

(Conclusão)

Analito	Fórmula molecular	MM	MM do derivado TMS	Tempo de retenção (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íons de confirmação (m/z)
ribitol	C ₅ H ₁₂ O ₅	150	438		217	147; 205
D-(+)-xilose*	C ₅ H ₁₀ O ₅	150	438	26,53	204	191; 217
D-(-)-frutose-13C*	¹³ C ₆ H ₁₂ O ₆	186	546	27,91	220	262; 442
D-(-)-frutose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	27,91	217	257; 437
D-(+)-manose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	27,99	204	191; 205
D-(-)-frutose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	28,16	217	257; 437
D-(-)-frutose-13C*	¹³ C ₆ H ₁₂ O ₆	186	546	28,15	220	262; 442
D-(+)-galactose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	29,55	204	191; 217
D-(+)-glicose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	30,46	204	191; 217
D-(+)-manose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	30,80	147	217; 319
D-(+)-galactose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	30,85	204	191; 217
manitol-13C	¹³ C ₆ H ₁₄ O ₆	188	620	31,62	323	220; 310
manitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	182	614	31,62	319	205; 217; 307
D-sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	182	614	31,85	319	147; 205
dulcitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	182	614	31,99	217	147; 319
D-(+)-glicose*	C ₆ H ₁₂ O ₆	180	540	33,37	204	191; 147
sacarose	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	918	51,23	361	217; 271
lactose*	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	918	51,29	204	147; 191; 205
maltose*	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	918	52,22	204	191; 361
maltose*	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	918	53,26	204	191; 361
lactose*	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	342	918	54,28	204	191; 217
maltitol	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	344	994	55,88	361	204; 217; 362; 147; 345

* Analitos que apresentam 2 picos cromatográficos. Fonte: O autor, 2023.

3.4.1.4 Curvas analíticas

As curvas analíticas extraídas foram obtidas com a adição de diferentes volumes de uma solução padrão contendo todos os sacarídeos de interesse (eritritol, D-(-)-arabinose, D-(-)-ribose, galactosano, manosano, levoglucosano, D-(+)-xilose, xilitol, D-(+)-arabitol, ribitol, D-(-)-frutose, D-(+)-

manose, D-(+)-galactose, D-(+)-glicose, manitol, D-sorbitol, dulcitol, sacarose, lactose, maltose e maltitol - Supelco) em FFV brancos. A estes filtros também foi adicionada solução contendo os padrões internos, descritos na seção 3.4.1.1, até a concentração final de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ dos PI. Estes filtros foram submetidos aos procedimentos de extração e de derivatização, descritos nas seções 3.4.1.1 e 3.4.1.2, respectivamente. As curvas foram construídas plotando as razões entre as áreas dos analitos e as áreas dos seus respectivos padrões internos *versus* as concentrações. Alguns analitos apresentaram 2 picos cromatográficos devido à separação dos anômeros, neste caso a área considerada foi a soma da área de ambos.

3.4.1.5 Validação do método

O método para a análise de sacarídeos por GC-MS foi validado avaliando algumas figuras de mérito. A linearidade foi avaliada com a análise em triplicata de soluções padrões dos sacarídeos que passaram pelo processo completo de extração e derivatização, nas concentrações em $\mu\text{g mL}^{-1}$ de: 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 7,0. O limite de quantificação (LQ) foi estipulado como a menor concentração da curva analítica, desde que a razão sinal/ruído (S/N) fosse maior que 10. A exatidão do método foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação em triplicata. Nestes testes foram realizadas análises de FFV brancos dopados com soluções padrões contendo todos os sacarídeos em três níveis de concentrações (0,25; 1,0 e $3,0 \mu\text{g mL}^{-1}$) e seus respectivos PI ($1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$).

Ressalta-se que os filtros foram submetidos a todo o processo de extração e a exatidão foi estimada pelo cálculo das porcentagens de recuperação conforme descrito na EQUAÇÃO 3.1.⁹⁰

$$REC (\%) = \frac{(C_1 - C_2)100}{C_3} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.1})$$

Em que REC é a recuperação, C_1 é a concentração do analito na amostra fortificada, C_2 é a concentração do analito na amostra não fortificada, e C_3 é a concentração do analito adicionado à amostra fortificada.⁹⁰

A precisão foi avaliada por meio da precisão intermediária. Nesses ensaios foram realizadas as análises, em triplicata, de FFV brancos dopados com soluções padrões contendo todos os sacarídeos em três níveis de concentrações (0,25; 1,0 e 3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$) e seus respectivos PI (1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Cada réplica foi analisada em dias diferentes e os dados foram avaliados por meio do desvio padrão relativo (DPR) das medidas.^{90,91}

3.4.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados

3.4.2.1 Método de extração

O método para determinação dos HPA e derivados por cromatografia gasosa foi otimizado e validado em colaboração com outros pesquisadores e encontra-se descrito em SCARAMBONI et al.⁹². Inicialmente, os FFV (20,3 × 25,4 cm) foram cortados em formato circular com diâmetro de 47 mm. Em seguida, antes das extrações, ambos: FFV cortados ou FFQ, foram dopados com uma solução contendo cada um dos PI de HPA e derivados (fenantreno- d_{10} , criseno- d_{12} e perileno- d_{12} – Supelco; fluoreno- d_{10} e benzo(a)pireno- d_{12} – Sigma-Aldrich; 9,10-antraquinona- d_8 – Santa Cruz e 9-nitroantraceno- d_9 – Toronto Research Chemicals) de modo a obter uma concentração final de cada padrão igual a 0,2 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Em seguida, os filtros foram cortados com tesoura, para aumentar a superfície de contato, e os fragmentos dos filtros foram transferidos para tubos de ensaio. Então foram realizadas extrações sucessivas com 4 mL de acetonitrila (Merck, LiChrosolv), por 34 minutos cada sob agitação em banho de

ultrassom (Unique). Após cada extração, os extratos foram transferidos para balões de fundo redondo. Esse procedimento de extração foi repetido 3 vezes. Ao final das 3 extrações, o solvente foi evaporado sob pressão reduzida até restar aproximadamente 0,5 mL do extrato, utilizando um evaporador rotativo (Fisatom, modelo 802).

Os extratos foram então filtrados em filtros de seringa de PTFE hidrofílico com diâmetro de poro de 0,22 μm (Analítica). Os balões de fundo redondo foram lavados 3 vezes com 500 μL de acetonitrila, sendo que essas soluções de lavagem também foram filtradas e transferidas para os respectivos frascos (*vials* âmbar de 2 mL). Por fim, os extratos foram completamente secos sob fluxo suave de N_2 e mantidos sob refrigeração (-18 °C), até as análises.

3.4.2.2 Condições instrumentais

As análises de HPA e derivados foram realizadas em GC-MS (Shimadzu, GCMS-QP-2010) utilizando uma coluna DB-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 μm ; Agilent), a qual é composta por fenil arileno. As injeções de 2 μL de solução foram realizadas com um autoamostrador (Shimadzu, AOC-20i).

As condições cromatográficas são apresentadas na TABELA 3.3. Na quantificação foi utilizado o modo de seleção de íons monitorados (*Selected Ion Monitoring* - SIM), e os analitos em ordem crescente de tempo de retenção (TR) bem como as razões m/z dos íons monitorados são apresentadas na TABELA 3.4.

TABELA 3.3 - Condições instrumentais para as análises de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Parâmetros	Condições utilizadas
Gás de arraste	Hélio
Vazão do gás	1,00 mL min ⁻¹
Modo de injeção	<i>Splitless</i>
Temperatura do injetor	300 °C
Temperatura da fonte de íons	250 °C
Temperatura da interface	320 °C
Rampa de aquecimento da coluna	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Injeção a 70 °C, mantido por 2 min ➤ Aumento de 30 °C min⁻¹ até 200 °C, mantido por 5 min ➤ Aumento de 5 °C min⁻¹ até 320 °C, mantido por 3 min
Modo do espectrômetro de massas	Impacto de elétrons
Energia de ionização	70 eV
Voltagem do detector	0,2 kV

Fonte: Adaptado de SCARAMBONI et al.⁹².

TABELA 3.4 - Fórmula molecular de cada analito e padrões internos, massa molecular (MM), tempos de retenções e razões *m/z* dos íons monitorados nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

(Continua)

Analito	Fórmula molecular	MM	Tempo de retenção (min)	Íon de quantificação (<i>m/z</i>)	Íon de confirmação (<i>m/z</i>)
fluoreno-d ₁₀	C ₁₃ ² H ₁₀	176	8,80	176	175
fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166	8,85	166	165
9,10-fenantrenoquinona	C ₁₄ H ₈ O ₂	208	10,51	180	208
fenantreno-d ₁₀	C ₁₄ ² H ₁₀	188	11,09	188	189
fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178	11,16	178	176
antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178	11,33	178	176
9,10-antraquinona-d ₈	C ₁₄ ² H ₈ O ₂	216	14,15	216	188
9,10-antraquinona	C ₁₄ H ₈ O ₂	208	14,23	180	208
5-nitroacenafteno	C ₁₂ H ₉ NO ₂	199	14,85	199	152

TABELA 3.4 – Fórmula molecular de cada analito e padrões internos, massa molecular (MM), tempos de retenções e razões m/z dos íons monitorados nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

(Conclusão)

Analito	Fórmula molecular	MM	Tempo de retenção (min)	Íon de quantificação (m/z)	Íon de confirmação (m/z)
fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202	15,92	202	101
2-nitrofluoreno	C ₁₃ H ₉ NO ₂	211	16,64	165	211
pireno	C ₁₆ H ₁₀	202	16,93	202	101
9-nitroantraceno-d ₉	C ₁₄ ² H ₉ NO ₂	232	17,03	232	184
9-nitroantraceno	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223	17,10	223	176
9-nitrofenantreno	C ₁₄ H ₉ NO ₂	223	18,46	165	176
reteno	C ₁₈ H ₁₈	234	18,46	219	234
benzo(a)fluorenona	C ₁₇ H ₁₀ O	230	20,98	202	230
benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228	22,69	228	114
criseno-d ₁₂	C ₁₈ ² H ₁₂	240	22,73	240	236
criseno	C ₁₈ H ₁₂	228	22,85	228	114
3-nitrofluoranteno	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247	24,17	201	247
1-nitropireno	C ₁₆ H ₉ NO ₂	247	25,08	201	247
benzo(b)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	27,54	252	250
benzo(k)fluoranteno	C ₂₀ H ₁₂	252	27,65	252	250
benzo(e)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	28,65	252	250
benzo(a)pireno-d ₁₂	C ₂₀ ² H ₁₂	264	28,75	264	260
6H-benzo(c,d)piren-6-ona	C ₁₉ H ₁₀ O	254	28,83	254	226
benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	28,85	252	250
perileno-d ₁₂	C ₂₀ ² H ₁₂	264	29,10	264	260
indeno(1,2,3-c,d)pireno	C ₂₂ H ₁₂	276	33,06	276	138
dibenzo(a,h)antraceno	C ₂₂ H ₁₄	278	33,17	278	139
benzo(g,h,i)perileno	C ₂₂ H ₁₂	276	33,92	276	138
6-nitrobenzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₁ NO ₂	297	33,46	267	297; 239

Fonte: Adaptado do Material Suplementar de SCARAMBONI et al.⁹².

3.4.2.3 Curvas analíticas

As curvas analíticas foram construídas em colaboração com a aluna de iniciação científica Natasha L. C. da Rosa. As curvas extraídas foram obtidas com a adição de diferentes volumes de uma solução padrão contendo todos os HPA e derivados de interesse (fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, - Supelco; 9,10-fenantrenoquinona, 9,10-antraquinona, 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno, benzo(a)fluorenona, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno, benzo(e)pireno e 6H-benzo(c,d)piren-6-ona - Sigma Aldrich; 5-nitroacenafteno e 9-nitrofenantreno, - Dr. Ehrenstorfer GmbH; reteno - SPEX CertiPrep; 6-nitrobenzo(a)pireno - Santa Cruz) em FFV brancos. Além disso, foi adicionada uma solução contendo os PI descritos na seção 3.4.2.1 ($0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$). Estes filtros foram submetidos aos procedimentos de extração também descritos na seção 3.4.2.1. As curvas foram construídas plotando as razões entre as áreas dos analitos e as dos seus respectivos padrões internos *versus* as concentrações. As equações da reta, coeficientes de correlação e as faixas lineares são apresentadas na TABELA 3.5.

TABELA 3.5 - Equações da reta, coeficientes de correlação (r) e faixas lineares das curvas analíticas utilizadas nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

(Continua)

Analito	Equação da reta	r	Faixa linear (ng mL^{-1})
fluoreno ^a	$y = 5,83x - 0,0195$	0,998	10 - 500
fenantreno ^b	$y = 4,58x + 0,117$	0,998	10 - 500
antraceno ^b	$y = 4,89x + 0,0039$	0,991	10 - 500
9,10-fenantrenoquinona ^c	$y = 1,29x + 0,0017$	0,992	10 - 500
9,10-antraquinona ^c	$y = 6,98x + 0,0092$	0,999	10 - 500
5-nitroacenafteno ^d	$y = 2,86x - 0,0015$	0,995	50 - 500
fluoranteno ^e	$y = 4,95x + 0,0152$	0,994	10 - 500

TABELA 3.5 – Equações da reta, coeficientes de correlação (r) e faixas lineares das curvas analíticas utilizadas nas análises dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

(Conclusão)

Analito	Equação da reta	r	Faixa linear (ng mL ⁻¹)
2-nitrofluoreno ^d	$y = 2,33x + 0,0187$	0,997	10 - 500
pireno ^e	$y = 5,36x + 0,0131$	0,995	10 - 500
9-nitroantraceno ^d	$y = 4,77x + 0,0084$	0,999	10 - 500
9-nitrofenantreno ^d	$y = 0,498x + 0,1467$	0,990	10 - 500
reteno ^e	$y = 3,20x + 0,0094$	0,999	10 - 500
benzo(a)fluorenona ^c	$y = 11,1x - 0,0511$	0,999	10 - 500
benzo(a)antraceno ^e	$y = 6,33x + 0,0107$	0,999	10 - 500
criseno ^e	$y = 6,45x + 0,0152$	0,999	10 - 500
3-nitrofluoranteno ^d	$y = 0,687x + 0,0046$	0,997	10 - 500
1-nitropireno ^d	$y = 0,585x - 0,0005$	0,998	10 - 500
benzo(b)fluoranteno ^f	$y = 6,82x + 0,0128$	0,999	10 - 500
benzo(k)fluoranteno ^f	$y = 9,35x + 0,0196$	0,999	10 - 500
benzo(e)pireno ^g	$y = 6,91x + 0,0105$	0,999	10 - 500
6H-benzo(c,d)piren-6-ona ^c	$y = 45,6x - 0,187$	0,999	10 - 500
benzo(a)pireno ^g	$y = 6,12x + 0,015$	0,999	10 - 500
indeno(1,2,3-c,d)pireno ^f	$y = 6,77x - 0,0195$	0,999	10 - 500
dibenzo(a,h)antraceno ^f	$y = 4,30x - 0,0156$	0,999	10 - 500
benzo(g,h,i)perileno ^f	$y = 6,49x - 0,0016$	0,999	10 - 500
6-nitrobenzo(a)pireno ^d	$y = 16,6x + 0,0101$	0,999	10 - 500

^a PI = fluoreno-d₁₀; ^b PI = fenantreno-d₁₀; ^c PI = 9,10-antraquinona-d₈; ^d PI = 9-nitroantraceno-d₉; ^e PI = criseno-d₁₂; ^f PI = perileno-d₁₂; ^g PI = benzo(a)pireno-d₁₂.

Fonte: Adaptado do Material Suplementar de SCARAMBONI et al.⁹².

3.4.3 Íons solúveis em água

3.4.3.1 Método de extração

O método de análise de íons solúveis em água foi adaptado de URBAN et al.³¹ e DOS REIS⁹³. O método foi otimizado e validado em colaboração com o aluno de iniciação científica João Vitor F. da R. F. Cintra. Os

FFV amostrados (20,3 × 25,4 cm) foram cortados em formato circular com diâmetro de 47 mm. Em seguida, foram cortados para aumentar a superfície de contato e então realizadas 2 extrações com 5 mL de água ultrapura (18,2 MΩ, Arium® Water System, Sartorius) e 15 min cada sob agitação em ultrassom (Unique). Para as extrações dos FPPE e FPTFE foram realizadas 2 extrações com 3,75 mL de água ultrapura com 4% de 2-propanol, este solvente foi utilizado para diminuir a tensão superficial da água facilitando a extração, haja vista que os FPTFE são hidrofóbicos. Após as extrações, os extratos foram filtrados em filtros de seringa de PTFE hidrofílico com diâmetro de poro de 0,22 μm (Analítica). Cada extrato foi separado em duas porções, uma para análise de cátions e outra para análise de ânions, análises estas que foram realizadas com a injeção de 100 μL dos extratos em um cromatógrafo iônico (CI).

3.4.3.2 Condições instrumentais

As análises dos íons solúveis em água foram realizadas em um CI 881 Compact IC pro (Metrohm) com detector de condutividade. As injeções de 100 μL de solução foram realizadas com um autoamostrador 919 IC Autosampler plus (Metrohm). Para as análises de cátions foi utilizada uma coluna Metrosep C4 (4,0 x 150 mm, Metrohm), composta por sílica gel e grupos carboxila. Para as determinações de ânions foi utilizada uma coluna Metrosep A Supp 7 (4,0 x 250 mm, Metrohm), composta por álcool polivinílico com grupos de amônio quaternário. As condições cromatográficas são apresentadas na TABELA 3.6. Na TABELA 3.7 são apresentados os analitos em ordem crescente de tempo de retenção (TR).

TABELA 3.6 - Condições instrumentais para as análises de cátions e ânions por cromatografia iônica.

Parâmetros	Cátions	Ânions
Eluente	1,7 mmol L ⁻¹ HNO ₃ / 0,7 mmol L ⁻¹ ácido dipicolínico	4,0 mmol L ⁻¹ Na ₂ CO ₃
Fluxo	0,9 mL min ⁻¹	0,8 mL min ⁻¹
Temperatura	30 °C	45 °C
Supressor químico	-	500 mmol L ⁻¹ H ₂ SO ₄
Tempo de registro	25 min	35 min
Pressão	8,14 MPa	10,00 MPa

Fonte: DO NASCIMENTO⁸⁶.

TABELA 3.7 - Tempos de retenções de cátions e ânions nas análises por cromatografia iônica.

Cátions	Tempo de retenção (min)	Ânions	Tempo de retenção (min)
lítio (Li ⁺)	4,14	fluoreto (F ⁻)	4,90
sódio (Na ⁺)	4,86	glicolato (C ₂ H ₃ O ⁻)	5,32
amônio (NH ₄ ⁺)	5,31	acetato (CH ₃ COO ⁻)	6,59
potássio (K ⁺)	6,55	formiato (HCOO ⁻)	7,12
cálcio (Ca ²⁺)	13,86	cloreto (Cl ⁻)	8,83
magnésio (Mg ²⁺)	16,94	brometo (Br ⁻)	13,11
		nitrito (NO ₂ ⁻)	14,99
		fosfato (PO ₄ ³⁻)	21,15
		sulfato (SO ₄ ²⁻)	23,04
		oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻)	27,82

Fonte: DO NASCIMENTO⁸⁶.

3.4.3.3 Curvas analíticas

As curvas analíticas foram obtidas pelas diluições dos padrões comerciais Ca²⁺, Li⁺, Mg²⁺, K⁺, e Na⁺ (MLTICA17V, SpecSol); Br⁻, Cl⁻, F⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ (MULTIC1000V, SpecSol); NH₄⁺, C₂H₃O⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻ e C₂O₄²⁻ (Sigma-Aldrich). As curvas foram construídas plotando as áreas dos picos

dos analitos ($\mu\text{S cm}^{-1} \text{ min}$) *versus* as concentrações. As equações da reta, coeficientes de correlação e a faixas lineares são apresentadas na TABELA 3.8. Os menores valores das concentrações das faixas lineares foram considerados como os limites de quantificação, haja vista que apresentaram uma razão sinal ruído (S/N) maior que 10.⁹⁰

TABELA 3.8 - Equações da reta, coeficientes de correlação (r) e faixa linear das curvas analíticas utilizadas na análise de íons por cromatografia iônica.

Analito	Equação da reta	r	Faixa linear (ng mL⁻¹)
lítio (Li ⁺)	$y = 9,67x + 7,428$	0,997	10 - 2500
sódio (Na ⁺)	$y = 1,03x + 0,0936$	0,996	5 - 5000
amônio (NH ₄ ⁺)	$y = 2,01x - 0,0861$	0,999	5 - 7500
potássio (K ⁺)	$y = 0,857x - 0,0731$	0,999	5 - 7500
cálcio (Ca ²⁺)	$y = 1,48x - 0,0228$	0,999	5 - 7500
magnésio (Mg ²⁺)	$y = 3,26x + 0,447$	0,998	5 - 7500
fluoreto (F ⁻)	$y = 3,02x - 0,349$	0,999	10 - 7500
glicolato (C ₂ H ₃ O ⁻)	$y = 0,685x - 0,106$	0,999	10 - 7500
acetato (CH ₃ COO ⁻)	$y = 0,367x + 0,180$	0,997	10 - 7500
formiato (HCOO ⁻)	$y = 1,10x - 0,0601$	0,999	10 - 7500
cloreto (Cl ⁻)	$y = 2,37x - 0,430$	0,998	10 - 7500
brometo (Br ⁻)	$y = 1,01x - 0,220$	0,997	10 - 7500
nitrato (NO ₃ ⁻)	$y = 1,29x - 0,276$	0,997	10 - 7500
fosfato (PO ₄ ³⁻)	$y = 0,602x - 0,181$	0,995	10 - 7500
sulfato (SO ₄ ²⁻)	$y = 1,72x - 0,411$	0,997	10 - 7500
oxalato (C ₂ O ₄ ²⁻)	$y = 0,936x - 0,0568$	0,998	10 - 7500

Fonte: O autor, 2023.

3.5 Identificação das fontes de emissões

A identificação das fontes foi realizada utilizando o modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e o *software* EPA PMF 5.0 da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US-EPA).⁹⁴ O modelo PMF é uma

técnica multivariada baseada no método dos mínimos quadrados parciais, e é muito utilizado na identificação das fontes de emissões de MP.^{73,95}

Com o modelo PMF é possível resolver o balanço químico de massas entre as concentrações das espécies mensuradas e o perfil das espécies (EQUAÇÃO 3.2).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{EQUAÇÃO 3.2})$$

Onde x é uma matriz correspondente ao conjunto de dados, i é número de amostras e j de analitos, os quais são medidos com uma certa incerteza, p é o número de fatores, f é o perfil das espécies de cada fator, g é a quantidade de massa que contribuiu para cada amostra individual, e por fim, e é o resíduo de cada amostra ou analito.⁹⁶

O modelo PMF resolve as contribuições e os perfis dos fatores minimizando uma função objetiva ponderada Q (Equação 3.3).^{73,96}

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (\text{EQUAÇÃO 3.3})$$

Onde u_{ij} é uma estimativa da incerteza para a j -ésima espécie na i -ésima amostra. A incerteza (u_{ij}) é obtida por uma combinação da variabilidade no valor do perfil da fonte e do erro de medição.^{73,96}

O processamento dos dados foi realizado seguindo as instruções contidas no manual do usuário do *software*.⁹⁶ O programa exige 2 arquivos de entrada, sendo: 1) uma planilha com as concentrações de cada espécie em cada amostra e 2) uma planilha com as mesmas dimensões que a anterior, porém contendo os valores de incerteza de cada analito. Ressalta-se que valores

negativos ou iguais a 0 não são permitidos. Portanto, nos casos em que as concentrações quantificadas foram menores que o limite de detecção do método (*LDM*), estas foram consideradas como iguais a metade do *LDM*, e a incerteza associada a esta medida foi considerada como 5/6 do *LDM*.⁹⁷ Para os demais casos a incerteza foi calculada conforme a EQUAÇÃO 3.4.⁹⁸ Onde *INC* é a incerteza correspondente a concentração do analito *C*.

$$INC = (0,05 \times C) + LDM \quad (\text{EQUAÇÃO 3.4})$$

No modelo, os analitos foram classificados de acordo com a razão S/N, a saber: 1) “*bad*” e excluídos para os analitos que apresentaram $S/N < 0,5$ e/ou se concentrações acima do *LDM* foram quantificadas em menos que 50% das amostras; 2) “*weak*” para os analitos que não se ajustaram bem ao modelo ou apresentaram $S/N \leq 2$; e 3) “*strong*” os demais analitos que apresentaram $S/N > 2$. Para algumas análises, uma incerteza extra de até 25% foi adicionada ao modelo de modo a corrigir possíveis erros associados as mudanças nos perfis de fonte e transformações químicas na atmosfera que podem ter ocorrido durante o período amostral. Foram estudadas soluções com 3 a 8 fatores e na escolha e otimização da melhor resposta final levou-se em consideração os resultados obtidos nos 3 métodos de estimativa do erro do modelo: *displacement* (DISP), *bootstrapping* (BS), e *bootstrapping with displacement* (BS-DISP); a comparação entre as concentrações observadas e as concentrações previstas pelo modelo; a razão entre os valores de $Q/Q_{esperado}$, considerando que a melhor resposta foi àquela que apresentou os perfis de fonte mais fisicamente razoáveis e com menor valor de Q .

O valor de $Q_{esperado}$ é calculado conforme a EQUAÇÃO 3.5, em que N_A é o número de amostras, N_{ES} é o número de espécies classificadas como “*strong*” e N_F é o número de fatores.

$$Q_{esperado} = (N_A N_{ES}) - ((N_F N_A) + (N_F N_{ES})) \quad (\text{EQUAÇÃO 3.5})$$

A coleta das amostras de MP₁₀ de 2015 a 2018 foi realizada utilizando um amostrador de grande volume. Deste modo, devido à maior quantidade de amostra coletada, foi possível realizar a quantificação de sacarídeos, íons, HPA e derivados em todas as amostras. Isso permitiu realizar a identificação das fontes e determinar a contribuição de cada fator para a massa de MP₁₀. A coleta das amostras de MP fracionado de 2019 a 2022 utilizou um amostrador de pequeno volume e com distribuição não homogênea do MP sobre o filtro, exceto para a fração de menor tamanho. Devido à menor quantidade de amostra obtida, optou-se por realizar análise de HPA e derivados em metade das amostras mensais (cerca de 1 por mês). Na outra metade, também cerca de 1 amostra por mês, foi realizada somente a análise de sacarídeos. Nesse caso, as identificações das fontes foram executadas por classe de analitos e foi determinada a contribuição de cada fator para a somatória da concentração de sacarídeos, íons, HPA e derivados.

3.6 Dados meteorológicos e de focos de incêndio

Os dados meteorológicos: temperatura (°C), umidade relativa do ar (%), pluviosidade (mm) e direção (°) e velocidade dos ventos (m s⁻¹) foram obtidos por meio da estação meteorológica instaladas no *campus* São Carlos da UFSCar. Esta estação pertence ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).⁹⁹

O número de focos de incêndio foi obtido do site do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).¹⁰⁰

3.7 Análises estatísticas

Todos os resultados foram analisados estatisticamente por meio dos testes de Mann-Whitney e de Mann-Kendall, e/ou correlação de Spearman. Estes testes não paramétricos foram utilizados devido à não normalidade dos dados. Estes foram realizados utilizando o *software* Minitab® v. 19.2020.1 e o pacote

OpenAir, que é baseado na linguagem R.¹⁰¹⁻¹⁰³ Nessas análises as estações seca e chuvosa foram consideradas, com a estação seca correspondendo ao período entre abril e setembro, e a estação chuvosa correspondendo aos meses de janeiro a março e de outubro a dezembro de cada ano.

3.8 Avaliação dos impactos causados na saúde da população de São Carlos

3.8.1 Benzo[a]pireno equivalente e estimativa de risco de câncer devido a exposição aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

O índice de benzo[a]pireno equivalente (BaPE) foi calculado pela soma das concentrações de BaP, benzo(a)antraceno (BaA), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(g,h,i)perileno (BghiP), criseno (Cri), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), fluoranteno (Flt) e indeno(1,2,3-c,d)pireno (IcdP), ponderados por um fator de potência relativa (EQUAÇÃO 3.6).⁵⁶ Este é muito importante para permitir a comparação do risco em diversas regiões do globo.⁵⁷

$$\begin{aligned}
 BaPE = & (BaP \times 1) + (BaA \times 0,20) + (BbF \times 0,80) \\
 & + (BkF \times 0,03) + (BghiP \times 0,009) \\
 & + (Cri \times 0,10) + (DahA \times 10,0) \\
 & + (Flt \times 0,08) + (IcdP \times 0,07)
 \end{aligned}
 \tag{EQUAÇÃO 3.6}$$

O risco unitário determinado para o benzo[a]pireno (BaP) é igual a $8,7 \times 10^{-5}$. Isso significa que com o aumento de 1 ng m^{-3} na concentração de BaP, há um aumento no risco de câncer de pulmão ao longo da vida de 8,7 casos por 100.000 pessoas. Deste modo, o risco unitário de câncer de pulmão ao longo da vida (RC) devido à exposição a uma determinada concentração de BaP (C_{BaP} , em ng m^{-3}) foi calculado pela EQUAÇÃO 3.7.⁵⁵

$$RC = C_{BaP} \times 8,7 \times 10^{-5}
 \tag{EQUAÇÃO 3.7}$$

3.8.2 Avaliação de impacto na saúde

A avaliação de impacto na saúde foi realizada com a utilização do *software* AirQ+, que foi desenvolvido pelo escritório europeu da OMS, e seguindo as instruções contidas no manual do programa.^{55,75} Neste estudo, os dados de saúde foram obtidos do banco de dados do Sistema Único de Saúde (SUS).¹⁰⁴ Os dados por tipo de doença foram obtidos utilizando a Classificação Internacional de Doenças (CID-10). Já a estimativa da população do município de São Carlos foi obtida no site da Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados (SEADE).¹⁰⁵

Com o intuito de aumentar o número de amostras, n amostral, além dos dados de concentrações de MP_{10} obtidos a partir de 2018 e ainda não publicados, foram utilizados os dados de concentrações de MP_{10} reportados por ALEXANDRINA et al.⁶⁹ para o período de 2014 a 2017. Como apenas as concentrações de MP_{10} estão disponíveis, as concentrações de $MP_{2,5}$ foram estimadas considerando que estas correspondem a 54% da massa de MP_{10} .⁷⁵

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação do método para quantificação de sacarídeos

4.1.1 Curvas analíticas, linearidade e limite de detecção

Curvas analíticas com concentrações dos analitos variando de 50 a 7.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram construídas. Para tal, filtros de fibra de quartzo foram dopados com soluções contendo os açúcares e os padrões internos (PI - concentração final igual a 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$). Posteriormente, foram realizadas a extração, conforme descrito na seção 3.4.1.1, e a derivatização, que foi descrita na seção 3.4.1.2. Todas essas análises foram realizadas em triplicata.

A partir dos cromatogramas foram calculadas as áreas dos picos de cada analito. Alguns dos sacarídeos apresentaram mais de um pico cromatográfico devido à separação dos anômeros, e para estes, as áreas dos dois picos foram somadas. Na construção das curvas analíticas os valores da variável y correspondem a razão entre as áreas de pico do analito e a do seu respectivo padrão interno.

As curvas analíticas com concentrações dos analitos variando de 50 a 7.000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ apresentaram correlação linear inferior a 0,90, portanto não adequadas à quantificação. Deste modo, avaliou-se a linearidade do método na faixa entre 50 e 5.000 ng mL^{-1} . Nota-se na TABELA 4.1 que todas as curvas apresentaram correlação linear com valor superior a 0,99 o que demonstra a linearidade do método nesta faixa de concentração. Na TABELA 4.1 também são apresentadas as equações da reta das curva analíticas.^{90,91}

TABELA 4.1 - Equações da reta, coeficientes de correlação (r) e faixa linear das curvas analíticas utilizadas na análise sacarídeos por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas.

Analito	Equação da reta	r	Faixa linear (ng mL⁻¹)
eritritol ^a	$y = 0,747x + 0,0179$	0,996	50 – 5.000
D-(-)-arabinose ^{b*}	$y = 0,942x + 0,144$	0,995	50 – 5.000
D-(-)-ribose ^{b*}	$y = 1,35x + 0,168$	0,996	50 – 5.000
galactosano ^c	$y = 3,08x + 0,0670$	0,999	50 – 5.000
manosano ^c	$y = 1,07x + 0,0248$	0,998	50 – 5.000
levoglucosano ^c	$y = 1,29x - 0,0239$	0,999	50 – 5.000
D-(+)-xilose ^{b*}	$y = 1,52x + 0,223$	0,995	50 – 5.000
xilitol ^a	$y = 1,17x + 0,0342$	0,998	50 – 5.000
D-(+)-arabitol ^a	$y = 1,06x + 0,0053$	0,997	50 – 5.000
ribitol ^a	$y = 0,958x + 0,0061$	0,997	50 – 5.000
D-(-)-frutose ^{b*}	$y = 1,03x + 0,0870$	0,998	50 – 5.000
D-(+)-manose ^{b*}	$y = 2,01x + 0,179$	0,997	50 – 5.000
D-(+)-galactose ^{b*}	$y = 2,16x + 0,272$	0,997	50 – 5.000
D-(+)-glicose ^{b*}	$y = 2,67x + 0,213$	0,996	50 – 5.000
manitol ^a	$y = 1,05x + 0,0044$	0,999	50 – 5.000
D-sorbitol ^a	$y = 0,988x - 0,0079$	0,999	50 – 5.000
dulcitol ^a	$y = 1,13x + 0,0038$	0,998	50 – 5.000
sacarose ^b	$y = 1,90x - 0,0407$	0,998	50 – 5.000
lactose ^{b*}	$y = 1,85x - 0,0864$	0,996	50 – 5.000
maltose ^{b*}	$y = 1,51x - 0,1929$	0,996	50 – 5.000
maltitol ^a	$y = 1,05x - 0,2913$	0,995	50 – 5.000

^a Padrão interno manitol-C13, ^b padrão interno frutose-C13 e ^c padrão interno levoglucosano-C13. * Analitos que apresentaram 2 picos cromatográficos.

FONTE: O autor, 2023.

O LQ foi considerado como sendo igual ao primeiro ponto da faixa linear da curva analítica (50 ng mL⁻¹).^{90,91}

4.1.2 Exatidão e precisão

A exatidão do método foi avaliada por meio de estudos de adição e recuperação em FFV. Esses ensaios foram realizados em triplicata em três níveis

de concentração: 0,25, 1,0 e 3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$. As recuperações obtidas e os respectivos desvios padrões relativos (DPR) estão apresentados na TABELA 4.2. Nota-se que a exatidão do método variou entre 70 e 120%, o que é adequado, considerando a complexidade do método de extração e a faixa de concentração analisada.⁹¹

TABELA 4.2 - Dados dos ensaios de adição e recuperação obtidos pelo método de análise dos sacarídeos.

Analito	REC \pm DPR (%)	REC \pm DPR (%)	REC \pm DPR (%)
	(0,25 $\mu\text{g mL}^{-1}$)	(1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$)	(3,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$)
eritritol	96 \pm 3	112 \pm 2	97 \pm 4
D-(-)-arabinose	88 \pm 7	105 \pm 4	102 \pm 1
D-(-)-ribose	101 \pm 5	105 \pm 8	100 \pm 5
galactosano	93 \pm 5	107 \pm 2	101 \pm 2
manosano	93 \pm 2	103 \pm 4	98 \pm 3
levoglucosano	106 \pm 2	106 \pm 3	99 \pm 1
D-(+)-xilose	89 \pm 5	109 \pm 4	99 \pm 2
xilitol	99 \pm 4	108 \pm 2	102 \pm 2
D-(+)-arabitol	105 \pm 1	105 \pm 6	100 \pm 1
ribitol	107 \pm 1	108 \pm 2	100 \pm 2
D-(-)-frutose	93 \pm 2	105 \pm 3	102 \pm 2
D-(+)-manose	102 \pm 9	104 \pm 6	99 \pm 4
D-(+)-galactose	89 \pm 8	104 \pm 1	98 \pm 6
D-(+)-glicose	91 \pm 6	103 \pm 4	94 \pm 3
manitol	104 \pm 1	107 \pm 1	99 \pm 1
D-sorbitol	103 \pm 2	106 \pm 1	102 \pm 1
dulcitol	104 \pm 3	99 \pm 3	97 \pm 2
sacarose	89 \pm 10	105 \pm 6	99 \pm 5
lactose	98 \pm 8	111 \pm 5	99 \pm 1
maltose	106 \pm 5	99 \pm 7	101 \pm 6
maltitol	87 \pm 9	75 \pm 5	94 \pm 7

FONTE: O autor, 2023.

Com estes ensaios também foi possível avaliar a precisão do método desenvolvido. A precisão foi avaliada pelos DPR determinados e apresentados na

TABELA 4.2. Estes valores correspondem a precisão intermediária tendo em vista que as réplicas foram extraídas e analisadas em dias diferentes. Nota-se que os valores de DPR foram inferiores a 20%. Deste modo, considerando a complexidade do método de extração e a faixa de concentração analisada, os valores obtidos para a precisão do método são adequados.⁹¹

4.2 Dados meteorológicos

4.2.1 Diferenças e tendências nas variáveis durante o período amostral

No período amostral, a temperatura média do ar diária ($T_{\text{méd.}}$) variou de 11,7 °C a 28,2 °C, com uma média igual a $21,2 \pm 2,76$ °C. A velocidade do vento média diária ($VV_{\text{méd.}}$) variou entre 0,33 m s⁻¹ e 4,05 m s⁻¹, com média igual a $1,59 \pm 0,57$ m s⁻¹. A umidade relativa do ar média diária ($UR_{\text{méd.}}$) variou de 32,6% a 92,8%, com média igual a $66,7 \pm 11,6\%$. Já a precipitação acumulada ($PP_{\text{acum.}}$) variou de 0,0 mm até 137,8 mm.

O teste de Mann-Whitney (95% de confiança) foi utilizado para avaliar as possíveis alterações significativas nas variáveis meteorológicas. Ressalta-se que foram avaliadas somente as condições meteorológicas dos dias de amostragem, portanto, estas conclusões estão restritas a estes dias.

Na TABELA 4.3 são apresentadas as medianas das variáveis meteorológicas. Não foram observadas alterações significativas na $PP_{\text{acum.}}$ durante os anos de 2015 a 2018, e 2020 a 2022. Estes dois períodos amostrais foram separados para a realização dessas análises, pois de 2015 a 2018 foram utilizadas as $PP_{\text{acum.}}$ diárias e de 2020 a 2022 o valor de $PP_{\text{acum.}}$ em 7 dias, o que corresponde ao período de amostragem. Também não foram observadas alterações significativas na $UR_{\text{méd.}}$ e na $T_{\text{méd.}}$. Entretanto, as $VV_{\text{méd.}}$ registradas em 2022 apresentaram mediana com valor significativamente menor que os registrados nos anos de 2015, 2017, 2018 e 2020 (TABELA 4.3 e FIGURA 4.1). Por outro lado, a maior mediana dos valores de $VV_{\text{méd.}}$ foi a determinada para o ano de 2015, a

qual foi significativamente maior que as determinadas para os anos de 2016, 2020, 2021 e 2022 (TABELA 4.3 e FIGURA 4.1).

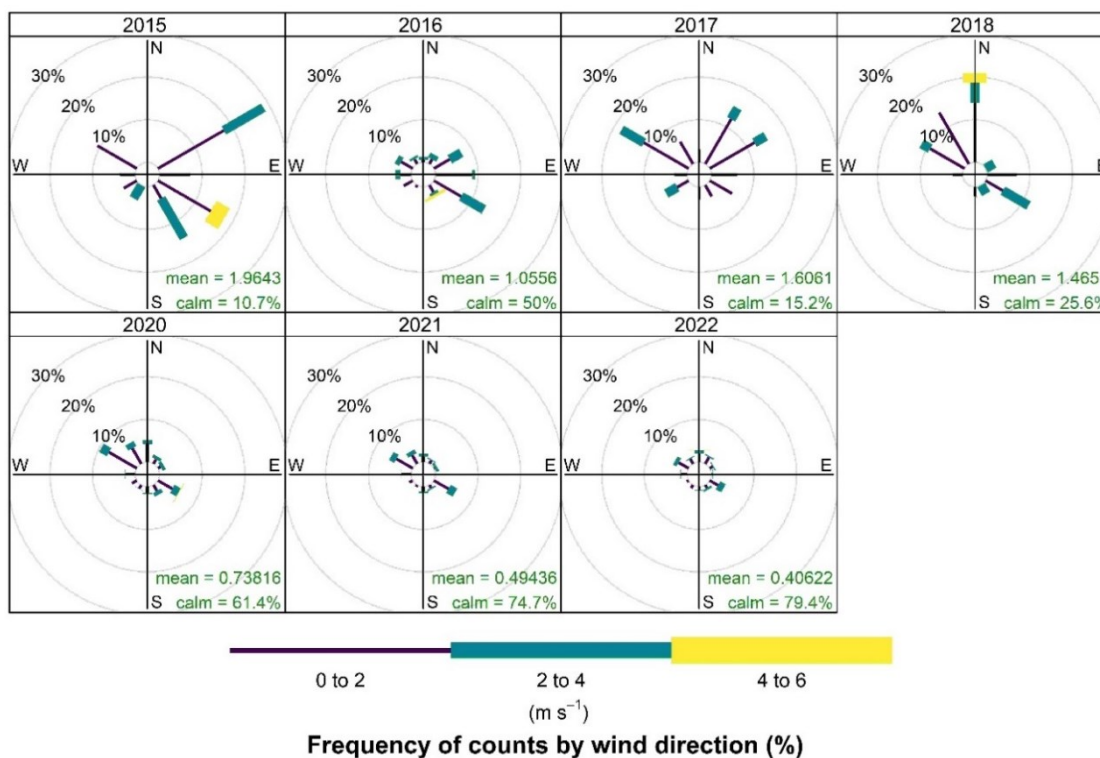
TABELA 4.3 - Medianas dos valores das variáveis meteorológicas referentes aos dias de amostragens para cada ano (2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021 e 2022).

Data	Variável	PP_{acum.} (mm)	UR_{méd.} (%)	T_{méd.} (°C)	VV_{méd.} (m s ⁻¹)
2015		0	70,0	21,3	1,92
2016		0	68,5	20,7	1,50
2017		0	71,4	22,1	1,55
2018		0	69,1	22,8	1,73
2020		5,6	63,9	21,5	1,53
2021		3,4	64,4	21,6	1,51
2022		10,2	68,6	21,0	1,22

FONTE: INMET.⁹⁹

Ventos de baixa velocidade ($< 6 \text{ m s}^{-1}$) foram observados predominante, uma condição que acarreta menor dispersão do MP. Os ventos foram predominantemente das direções sudeste e noroeste, a exceção dos anos de 2015, 2017 e 2018 em que houve uma predominância de ventos das direções nordeste e norte (FIGURA 4.1).

FIGURA 4.1 - Rosas dos ventos referentes aos dias de amostragens para cada ano (2015, 2016, 2017, 2018, 2020, 2021 e 2022).



FONTE: O autor, 2023.

O teste de Mann-Kendall (95% de confiança) foi utilizado para avaliar possíveis tendências significativas na série temporal das variáveis meteorológicas. Não foram observadas tendências significativas nos valores de $PP_{acum.}$, $UR_{méd.}$, $T_{méd.}$ e $VV_{méd.}$ determinados durante todo o período amostral. Para a $PP_{acum.}$, conforme citado anteriormente, as análises foram realizadas em dois grupos, um correspondente aos anos de 2015 a 2018 e outro de 2020 a 2022. Estas tendências também foram avaliadas considerando somente os dias de amostragens, portanto, a partir das análises apresentadas aqui, não é possível concluir que não houveram tendências nessas variáveis no decorrer dos anos (2015 a 2022).

4.2.2 Correlação entre as variáveis meteorológicas e os analitos

Na TABELA 4.4 estão apresentadas as correlações entre as variáveis meteorológicas e o somatório das concentrações dos analitos separados por

classes (Σ sacarídeos, Σ HPA, Σ nitro-HPA, Σ oxi-HPA e Σ íons). Nota-se que a $T_{\text{méd.}}$ apresentou correlação significativa e negativa com Σ HPA e Σ oxi-HPA. Esse comportamento pode estar relacionado as menores emissões desses compostos durante o período chuvoso em que as temperaturas são mais elevadas, e o contrário ocorre no período seco onde as temperaturas são mais baixas, porém há mais emissões por queima de biomassa. Cabe destacar que no período seco do ano era comum a queima da palha da cana-de-açúcar para facilitar a colheita. Porém, desde 2007 essa prática foi gradativamente eliminada no estado de São Paulo, um tema que será melhor abordado nas seções a seguir.⁷⁷ A $UR_{\text{méd.}}$ apresentou correlação significativa e negativa com o MP_{10} , Σ sacarídeos, Σ HPA e Σ oxi-HPA. A $PP_{\text{acum.}}$ apresentou correlação significativa e negativa com o MP_{10} , Σ HPA, Σ oxi-HPA e Σ íons, as quais estão relacionadas as menores ressuspensão do solo em períodos de umidade mais elevada. Essas correlações negativas podem ser explicadas pela deposição úmida durante períodos com chuva o que reduz as concentrações de MP_{10} e conseqüentemente dos analitos, além de uma menor incidência de focos de incêndio no período chuvoso.

A $VV_{\text{méd.}}$ apresentou correlação significativa e negativa com Σ HPA e Σ oxi-HPA, e correlação positiva com Σ íons. Isto porque o aumento da velocidade dos ventos acarreta maior dispersão do MP, que afeta principalmente o MP fino, no qual estão presentes os HPA e oxi-HPA, e também maior ressuspensão do solo, o que por sua vez aumenta as concentrações de íons no MP.

TABELA 4.4 – Correlações de Spearman entre as variáveis meteorológicas e o material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}), ou o somatório das concentrações de sacarídeos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados e íons determinados nas amostras coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.

	PP _{acum.}	UR _{méd.}	T _{méd.}	VV _{méd.}	MP ₁₀	Σsacarídeos	ΣHPA	Σoxi-HPA	Σnitro-HPA
UR _{méd.}	0,465 [*] p = 0,000								
T _{méd.}	0,168 [*] p = 0,033	-0,120 p = 0,130							
VV _{méd.}	-0,007 p = 0,925	-0,050 p = 0,530	0,241 [*] p = 0,002						
MP ₁₀	-0,642 [*] p = 0,000	-0,597 [*] p = 0,000	-0,065 p = 0,427	0,030 p = 0,715					
Σsacarídeos	-0,008 p = 0,935	-0,407 [*] p = 0,000	-0,003 p = 0,977	-0,092 p = 0,322	0,200 [*] p = 0,032				
ΣHPA	-0,266 [*] p = 0,004	-0,352 [*] p = 0,000	-0,289 [*] p = 0,002	-0,268 [*] p = 0,003	0,331 [*] p = 0,001	0,229 [*] p = 0,038			
Σoxi-HPA	-0,278 [*] p = 0,002	-0,181 [*] p = 0,050	-0,200 [*] p = 0,030	-0,238 [*] p = 0,010	0,269 [*] p = 0,005	0,264 [*] p = 0,016	0,620 [*] p = 0,000		
Σnitro-HPA	0,123 p = 0,186	0,010 p = 0,915	0,096 p = 0,305	0,142 p = 0,127	-0,268 [*] p = 0,006	-0,068 p = 0,542	0,304 [*] p = 0,001	0,191 [*] p = 0,039	
Σíons	-0,508 [*] p = 0,000	-0,101 p = 0,246	0,023 p = 0,793	0,227 [*] p = 0,008	0,634 [*] p = 0,000	0,184 p = 0,099	0,288 [*] p = 0,008	0,069 p = 0,534	-0,133 p = 0,230

*Correlação significativa.

FONTE: O autor, 2023.

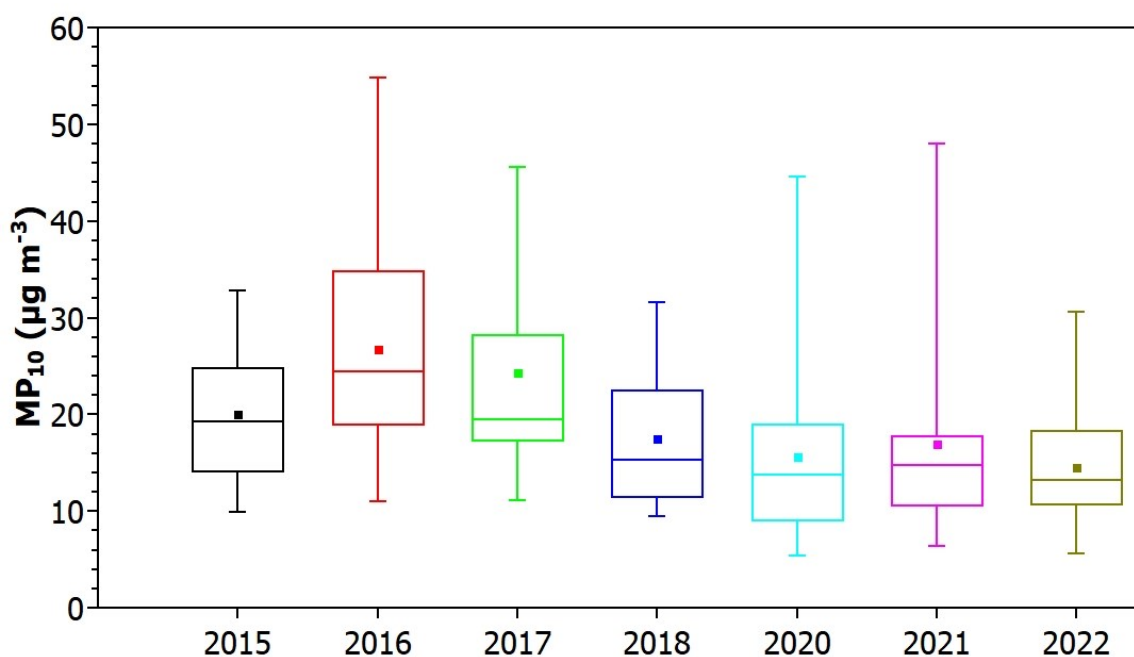
4.3 Concentrações de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10})

Na cidade de São Carlos, durante o período amostral (2015 a 2018 e 2020 a 2022), as concentrações de MP_{10} variaram de $5,45 \mu\text{g m}^{-3}$ a $54,8 \mu\text{g m}^{-3}$ (FIGURA 4.2). Todas as concentrações foram inferiores a $100 \mu\text{g m}^{-3}$, que é o valor limite para a concentração média em 24 h preconizado na legislação do estado de São Paulo.⁶³ Entretanto, 5 amostras superaram o valor limite estabelecido pela OMS para a concentração média em 24 h de MP_{10} ($45 \mu\text{g m}^{-3}$).⁶⁶

Estas amostras foram coletadas em julho ($47,4 \mu\text{g m}^{-3}$), agosto ($49,6 \mu\text{g m}^{-3}$) e setembro ($54,8 \mu\text{g m}^{-3}$) de 2016, setembro de 2017 ($45,6 \mu\text{g m}^{-3}$) e setembro de 2021 ($48,0 \mu\text{g m}^{-3}$). Na região de estudo, concentrações de MP_{10} superiores ao valor limite estabelecido pela OMS são comumente determinadas, porém estas raramente são superiores a preconizada na legislação estadual, que é mais permissiva.^{20,21,33,69} Em um estudo anterior realizado em São Carlos, com dados de 2015 a 2017, o limite da OMS foi excedido em 31 amostras, com as maiores concentrações sendo determinadas principalmente nos meses da estação seca (FIGURA 4.3).⁶⁹

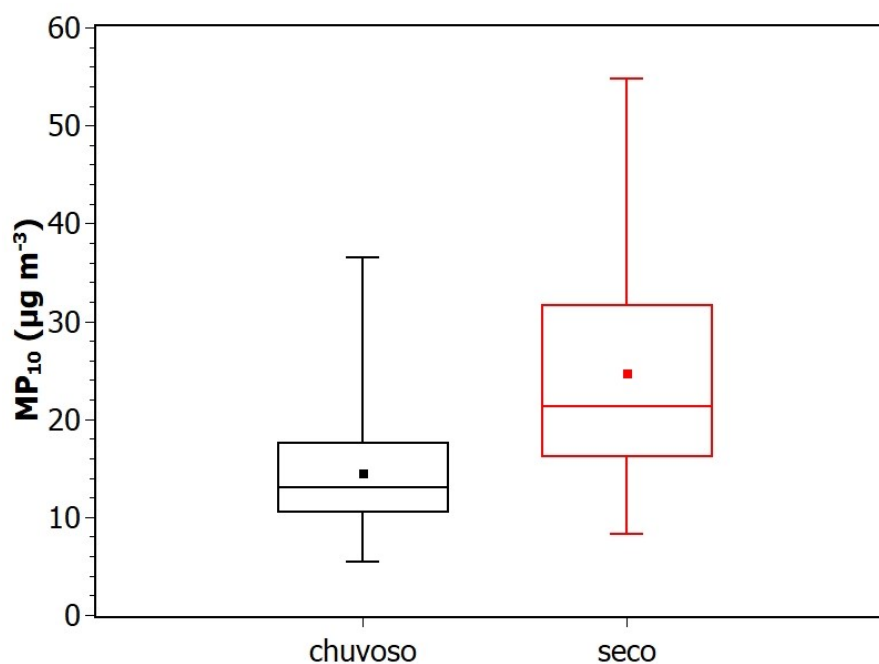
Na FIGURA 4.2 estão apresentadas as concentrações de MP_{10} nos diferentes anos e também entre as estações secas e chuvosas. As concentrações de MP_{10} registradas no ano de 2016 foram significativamente maiores que as dos anos de 2018, 2020, 2021 e 2022 (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança - FIGURA 4.2). As concentrações determinadas em 2017 também foram significativamente maiores que as de 2020, 2021 e 2022 (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança - FIGURA 4.2). Para os demais anos não foram observadas diferenças estatisticamente significativas nas concentrações de MP_{10} (FIGURA 4.2). Também houve tendência de diminuição nas concentrações de MP_{10} no período estudado (teste de Mann-Kendall; 95% de confiança).

FIGURA 4.2 - Concentrações de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) nas amostras coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias. O gráfico de caixas mostra as médias (■), medianas (—), percentis de 25% e 75%, mínimo (\perp) e máximo (\top) das concentrações.



FONTE: O autor, 2023.

FIGURA 4.3 - Concentrações de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) quantificadas nos períodos seco e chuvoso nas amostras coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias. O gráfico de caixas mostra as médias (■), medianas (—), percentis de 25% e 75%, mínimo (\perp) e máximo (\top) das concentrações.



FONTE: O autor, 2023.

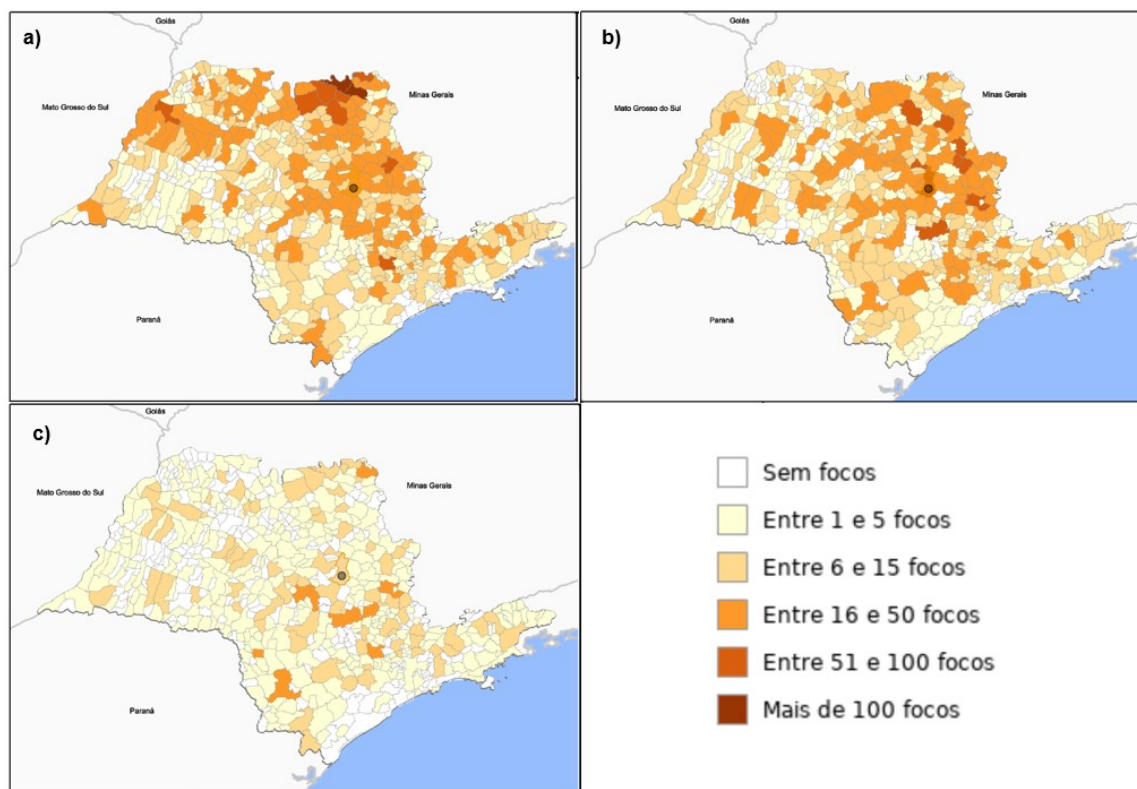
As maiores concentrações máximas de MP₁₀ (FIGURA 4.2) foram obtidas nos anos em que foram verificados os maiores números de focos de incêndio no estado de São Paulo 2016, 2020 e 2021 (TABELA 4.5). Nota-se que em São Carlos e nos municípios próximos são registrados grande parte dos focos de incêndio do estado de São Paulo (FIGURA 4.4), sendo estes indicativos da contribuição dessa fonte de emissão para as maiores concentrações de MP₁₀ na região.¹⁰⁶

TABELA 4.5 - Número de focos de incêndio registrados no Estado de São Paulo por satélite de 2015 a 2022.

	Número de focos de incêndio						
	2015	2016	2017	2018	2020	2021	2022
janeiro	82	56	21	41	69	29	76
fevereiro	37	107	88	26	103	72	120
março	45	65	76	124	127	98	64
abril	70	293 ^b	37 ^a	85	252	69	47
maio	63	138	45 ^a	317	262	140	139
junho	144	196	152	292	262	136	90
julho	139 ^a	734	616	1.070 ^b	558	808	345
agosto	627	840	734	350	1.111	2.277	315 ^a
setembro	344	506	1.930	598	2.254 ^b	1.663	258
outubro	199	172	134	27 ^a	995 ^b	95	62
novembro	18	35	35	16 ^a	115	41	49
dezembro	40	44	34	73	15 ^a	41	34
Total	1.808	3.186	3.902	3.019	6.123	5.469	1.599^a

^aValores mínimos históricos (desde 1998) registrados no mês ou ano, e ^bvalores máximos históricos registrados para esse mês ou ano. FONTE: INPE¹⁰⁰.

FIGURA 4.4 - Mapa com os focos de incêndio registrados pelo satélite AQUA_M-T acumulado por município em a) 2020, b) 2021 e c) 2022. O município de São Carlos está identificado nos mapas (●).



FONTE: DataGEO¹⁰⁶.

Quando analisadas as variações sazonais, as maiores concentrações de MP_{10} foram quantificadas durante os períodos secos dos anos estudados (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança), período em que são observados aumentos nos números de focos de incêndio, o que é outro indicativo desta fonte de emissão de partículas para a atmosfera (TABELA 4.5 e FIGURA 4.3). As maiores concentrações de MP_{10} nos períodos secos também estão relacionadas as menores $PP_{acum.}$ e $UR_{méd.}$ registradas nesses períodos dos anos quando comparados as estações chuvosas. As menores $PP_{acum.}$ e $UR_{méd.}$ acarretam diminuição da remoção do MP via deposição úmida e aumento da ressuspensão do solo em condições de baixa umidade, respectivamente.

Cabe destacar que as maiores concentrações de MP_{10} foram determinadas durante o final do período seco e também no mês de outubro. Todas essas tendências já haviam sido observadas em estudos anteriores.^{69,107} Por outro

lado, aparentemente ocorreram reduções no número de vezes que as concentrações de MP_{10} excederam o valor limite estabelecido pela OMS, o que pode ser uma consequência da proibição do uso do fogo para a colheita de cana-de-açúcar no estado de São Paulo, sendo que em 2022 cerca de 99,2% da colheita foi realizada de forma mecanizada.^{76,77}

4.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu m$ (MP_{10})

4.4.1 Visão geral dos dados

Nas amostras de MP_{10} analisadas foram quantificados 15 HPA, 4 oxi-HPA e 6 nitro-HPA cujas concentrações médias nos anos de estudo estão apresentadas na TABELA 4.6. As concentrações de totais de HPA (ΣHPA) nas amostras analisadas variaram de $1,21 \times 10^{-1} \text{ ng m}^{-3}$ até $13,8 \text{ ng m}^{-3}$, e representaram de 0,00 a 0,17% da massa total de MP_{10} . As concentrações de totais de de oxi-HPA variaram de <LQ até $9,71 \text{ ng m}^{-3}$, e representaram de 0,00 a 0,02% da massa total de MP_{10} . As concentrações de nitro-HPA variaram de <LQ até $18,6 \text{ ng m}^{-3}$, e representaram de 0,00 a 0,16% da massa total de MP_{10} . Houve tendência de aumento nas concentrações de HPA e nitro-HPA no período estudado, porém não foram observadas tendências nas concentrações de oxi-HPA (teste de Mann-Kendall; 95% de confiança). As maiores concentrações de HPA e oxi-HPA foram registradas no ano de 2020, enquanto as maiores concentrações de nitro-HPA foram registradas no ano de 2018 (teste de Mann-Whitney, TABELA 4.6). As concentrações de HPA (mediana = $5,70 \times 10^{-1} \pm 1,95 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 64$) e oxi-HPA (mediana = $1,94 \times 10^{-1} \pm 4,40 \times 10^{-1} \text{ ng m}^{-3}$, $n = 64$) foram menores nas estações chuvosas que nas estações secas (medianas iguais a $1,99 \pm 2,71 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 69$; e $4,90 \times 10^{-1} \pm 1,43 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 69$, respectivamente). Entretanto, não foram observadas diferenças significativas nas concentrações de nitro-HPA entre essas estações, com medianas iguais a $4,09 \times 10^{-1} \pm 3,47 \text{ ng m}^{-3}$ ($n = 64$) na estação chuvosa e a $1,01 \times 10^{-1} \pm 3,46 \text{ ng m}^{-3}$ ($n = 69$) na estação seca.

TABELA 4.6 - Concentrações médias anuais de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.

(Continua)

Analitos	Ano						
	2015	2016	2017	2018	2020	2021	2022
	Média \pm DP ^a n = 12	Média \pm DP ^a n = 47	Média \pm DP ^a n = 12	Média \pm DP ^a n = 20	Média \pm DP ^a n = 20	Média \pm DP ^a n = 12	Média \pm DP ^a n = 11
HPA ($\mu\text{g m}^{-3}$)							
antraceno	<LD	<LD	21,3 \pm 4,64	46,5 \pm 30,1	86,9 \pm 136	17,2 \pm 22,9	7,08 \pm 5,07
benzo(a)antraceno	6,27 \pm 5,93	<LD	40,9 \pm 23,6	65,2 \pm 31,7	26,6 \pm 39,7	32,2 \pm 23,5	47,4 \pm 45,8
benzo(b)fluoranteno	59,9 \pm 28,5	234 \pm 372	197 \pm 193	185 \pm 109	479 \pm 541	238 \pm 193	242 \pm 172
benzo(k)fluoranteno	15,3 \pm 10,1	3,79 \pm 26,0	57,2 \pm 61,4	83,1 \pm 64,5	53,2 \pm 110	46,8 \pm 39,1	54,9 \pm 38,6
benzo(g,h,i)perileno	65,8 \pm 43,7	274 \pm 397	296 \pm 204	270 \pm 199	747 \pm 1,27x10 ³	144 \pm 134	112 \pm 71,5
benzo(a)pireno	246 \pm 764	69,6 \pm 143	106 \pm 82,1	105 \pm 59,7	232 \pm 246	255 \pm 387	91,3 \pm 60,5
benzo(e)pireno	419 \pm 1,34x10 ³	93,2 \pm 163	139 \pm 110	123 \pm 70,1	245 \pm 239	268 \pm 330	139 \pm 98,0
criseno	22,8 \pm 12,6	17,1 \pm 56,6	71,0 \pm 67,7	83,4 \pm 52,9	72,7 \pm 88,7	59,2 \pm 49,6	58,6 \pm 43,3
dibenzo(a,h)antraceno	2,91 \pm 4,41	<LD	25,0 \pm 8,95	65,1 \pm 32,8	49,9 \pm 136	19,4 \pm 15,6	12,0 \pm 10,1
fluoranteno	41,8 \pm 27,2	48,4 \pm 101	51,4 \pm 25,1	75,8 \pm 41,8	1,34x10 ³ \pm 2,08x10 ³	648 \pm 550	671 \pm 426
fluoreno	29,4 \pm 18,1	<LD	747 \pm 719	80,6 \pm 269	30,6 \pm 51,7	35,6 \pm 51,6	21,4 \pm 22,3
indeno(1,2,3-c,d)pireno	31,0 \pm 18,4	424 \pm 413	145 \pm 87,1	77,9 \pm 40,8	996 \pm 1,58x10 ³	949 \pm 1,02x10 ³	466 \pm 649
fenantreno	8,98 \pm 8,08	<LD	51,7 \pm 19,6	89,1 \pm 45,0	236 \pm 344	42,2 \pm 63,8	27,2 \pm 22,0
pireno	14,5 \pm 10,0	53,1 \pm 10,9	45,9 \pm 40,3	57,5 \pm 35,4	233 \pm 248	74,8 \pm 63,4	74,8 \pm 47,6
reteno	16,2 \pm 7,45	<LD	40,6 \pm 11,2	57,9 \pm 46,4	101 \pm 227	20,7 \pm 65,1	1,31 \pm 1,44
HPA total (ng m^{-3})	9,80x10⁻¹ \pm 2,06	1,22 \pm 1,64	2,03 \pm 8,54x10⁻¹	1,47 \pm 7,72x10⁻¹	4,93 \pm 4,58	2,27 \pm 1,54	1,42 \pm 1,24
oxi-HPA ($\mu\text{g m}^{-3}$)							
9,10-antraquinona	51,5 \pm 21,9	321 \pm 267	66,0 \pm 37,1	57,1 \pm 33,1	298 \pm 748	43,0 \pm 36,4	26,4 \pm 17,2
benzo(a)fluorenona	<LD	<LD	2,03 \pm 6,74	<LOD	4,59 \pm 5,35	10,0 \pm 4,82	7,93 \pm 2,00
6H-benzo(c,d)piren-6-ona	17,3 \pm 12,9	47,2 \pm 115	131 \pm 76,4	145 \pm 60,7	191 \pm 187	53,3 \pm 41,5	25,7 \pm 16,6

TABELA 4.6 – Concentrações médias anuais de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.

(Conclusão)

Analitos	Ano						
	2015	2016	2017	2018	2020	2021	2022
	Média ± DP ^a n = 12	Média ± DP ^a n = 47	Média ± DP ^a n = 12	Média ± DP ^a n = 20	Média ± DP ^a n = 20	Média ± DP ^a n = 12	Média ± DP ^a n = 11
9,10-fenantrenoquinona	15,1 ± 6,92	<LD	236 ± 238	481 ± 463	734 ± 1,97x10 ³	146 ± 141	128 ± 39,6
oxi-HPA total (pg m⁻³)	83,9 ± 35,7	368 ± 311	435 ± 224	683 ± 521	1,40x10³ ± 2,55x10³	252 ± 197	189 ± 70,3
nitro-HPA (pg m⁻³)							
5-nitroacenafteno	<LD	<LD	7,10 ± 12,4	<LOD	48,4 ± 60,9	70,2 ± 59,1	55,8 ± 58,7
9-nitroantraceno	<LD	<LD	153 ± 193	95,4 ± 82,9	64,6 ± 93,2	121 ± 36,3	83,5 ± 63,8
6-nitrobenzo(a)pireno	14,6 ± 7,76	<LD	3,83x10 ³ ± 4,44x10 ³	6,54x10 ³ ± 4,43x10 ³	7,22 ± 8,72	19,1 ± 14,3	16,0 ± 16,4
2-nitrofluoreno	<LD	17,9 ± 123	95,7 ± 100	114 ± 165	66,2 ± 168	187 ± 182	67,6 ± 53,3
9-nitrofenantreno	6,94 ± 24,0	<LD	<LD	274 ± 272	122 ± 154	154 ± 233	54,7 ± 83,5
1-nitropireno	26,4 ± 26,9	<LD	40,4 ± 7,74	87,7 ± 62,8	123 ± 237	488 ± 376	332 ± 450
nitro-HPA total (ng m⁻³)	4,80x10⁻² ± 3,66x10⁻²	1,79x10⁻² ± 1,23x10⁻¹	4,12 ± 4,41	7,12 ± 4,90	5,22x10⁻¹ ± 5,68x10⁻¹	1,27 ± 6,38x10⁻¹	8,13x10⁻¹ ± 7,04x10⁻¹

<LD = valores menores que o limite de detecção. FONTE: O autor, 2023.

Com a implementação de legislações mais restritivas quanto as emissões veiculares no estado de São Paulo, em conjunto com a proibição da queima da palha de cana-de-açúcar para facilitar a colheita, eram esperadas reduções nas emissões de HPA e também da presença de seus derivados na atmosfera. No entanto, para os HPA e nitro-HPA, o oposto foi observado, com uma tendência de aumento nas concentrações destes poluentes ao longo dos anos (teste de Mann-Kendall). Uma hipótese para essa tendência é o aumento da frota veicular de São Carlos. Segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a frota veicular na cidade era de 167.621 veículos em 2015 e em 2022 atingiu 198.762 veículos.¹⁰⁸ Por outro lado, a CETESB, que utiliza um fator de deterioração para o cálculo do número de veículos em efetiva utilização, estimou que a frota veicular em condições de uso era de 92.802 veículos em 2015, e reduziu para 91.332 veículos em 2021 (dados mais recentes).¹⁰⁹ Ressalta-se que a frota circulante calculada pela CETESB é uma estimativa que considera o número de veículos vendidos anualmente e curvas de sucateamento de diferentes tipos de automóveis.¹⁰⁹ Ou seja, a quantidade de veículos é maior no banco de dados do IBGE porque o instituto considera todos os veículos registrados, os quais não estão necessariamente em condições de circulação ou em circulação. Muitos veículos inservíveis no país não sofrem o processo de baixa nos órgãos de trânsito.^{108,109}

Portanto, a variação da frota veicular não aparenta ser a causa dessa tendência de aumento nas concentrações de HPA e nitro-HPA. Outra hipótese é que essa tendência tenha ocorrido devido ao aumento do número de focos de incêndios registrados, o que corrobora com as maiores concentrações de HPA nos anos de 2020 e 2021 nos quais também foram registrados os maiores números de focos de incêndio no estado de São Paulo (TABELA 4.5 e TABELA 4.6).

4.4.2 Estimativa das fontes pelas razões de diagnóstico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados

As razões de diagnóstico entre as concentrações médias dos HPA determinadas no MP₁₀ entre 2015 e 2022 estão apresentadas na TABELA 4.7. As razões entre antraceno (Ant) e fenatreno (Fen) indicam a predominância de emissões por fontes pirogênicas. As razões entre fluoreno (Flu) e pireno (Pir) e entre benzo(a)antraceno indicam a predominância de emissões petrogênicas. Já as razões entre fluoranteno (Flt) e Pir, indeno(1,2,3-c,d)pireno (IcdP) e benzo(g,h,i)perileno (BghiP) e entre (BaA) e criseno (Cri) indicam a queima de biomassa como principal fonte de emissão. Cabe destacar que as concentrações de Flt, Pir, IcdP e BghiP foram em geral maiores durante os anos em que também foram registrados os maiores números de focos de incêndio (TABELA 4.5 e TABELA 4.6). Isto está em conformidade com as razões de diagnóstico entre esses compostos que indicam a queima de biomassa como a principal fonte de emissão desses HPA. Esses dados são mais uma evidência que a tendência de aumento nas concentrações dos HPA no decorrer dos anos se deve a maior quantidade de focos de incêndio (TABELA 4.5).

As razões entre benzo(a)pireno (BaP) e benzo(e)pireno (BeP) também foram calculadas e foi observada baixa fotodegradação do MP₁₀ coletado em São Carlos, portanto, em geral, este era proveniente de emissões recentes e provavelmente emitido por fontes próximas ao local de amostragem (TABELA 4.7).^{110,111}

TABELA 4.7 - Razões de diagnóstico entre as concentrações médias dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.

Razão	Faixa de valor	Fonte de emissão	Valor determinado nesse estudo
Ant/(Ant + Fen)	< 0,1	Petrogênica/queima de combustíveis fósseis	0,33 ± 0,14 n = 71
	> 0,1	Pirogênica/combustão	
Flu/(Flu + Pir)	< 0,5	Petrogênica	0,39 ± 0,33 n = 65
	> 0,5	Queima de diesel	
Flt/(Flt + Pir)	0,4 – 0,5	Queima de combustíveis fósseis líquidos	0,58 ± 0,15 n = 92
	> 0,5	Queima de carvão mineral e de biomassa	
	< 0,4	Petrogênica	
BaA/(BaA + Cri)	0,2 – 0,35	Petrogênica / carvão mineral	0,42 ± 0,14 n = 69
	> 0,35	Queima de carvão mineral e de biomassa	
	< 0,2	Queima de combustíveis fósseis líquidos	
BaP/(BaP + BeP)	< 0,5	Fontes próximas	0,45 ± 0,07 n = 94
	> 0,5	Fontes distantes	
IcdP/(IcdP + BghiP)	< 0,2	Petrogênica	0,51 ± 0,22 n = 113
	0,2 – 0,4	Queima de combustíveis fósseis líquidos	
	> 0,5	Queima de carvão mineral e de biomassa	
BaP/BghiP	> 0,6	Emissões veiculares	0,56 ± 0,54 n = 94
	< 0,6	Emissões não veiculares	

Ant = antraceno; Fen = fenantreno; Flu = fluoreno; Flt = fluoranteno; Pir = pireno; BaA = benzo(a)antraceno; Cri = criseno; BaP = benzo(a)pireno; BeP = benzo(e)pireno; IcdP = indeno(1,2,3-c,d)pireno; BghiP = benzo(g,h,i)perileno; n = número de amostras em que os analitos foram determinados com concentrações maiores que o limite de quantificação. FONTE: SAFO-ADU et al.¹¹¹ e TOBISZEWSKI e NAMIESNIK¹¹⁰.

As razões entre as concentrações de HPA são alteradas devido às reações desses compostos na atmosfera, e fatores como volatilidade, solubilidade, além de decomposição entre o período de amostragem e a análise. Portanto, fornecem indícios das fontes de emissões de HPA, e devem ser interpretadas em

conjunto com resultados obtidos por meio de ferramentas estatísticas como o modelo PMF.¹¹⁰

4.5 Sacarídeos nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀)

4.5.1 Visão geral dos dados

Nas amostras de MP₁₀ coletadas de 2015 a 2022 foram quantificados 21 sacarídeos, cujas concentrações médias anuais estão apresentadas na TABELA 4.8. As concentrações totais dos sacarídeos (Σ sacarídeos) analisados nas amostras de MP₁₀ variaram de 4,70 ng m⁻³ até 358 ng m⁻³), e representaram de 0,11 a 1,9% da massa total de MP₁₀. Assim como para HPA e nitro-HPA, houve tendência de aumento nas concentrações no período estudado (teste de Mann-Kendall). Além disso, as maiores concentrações de sacarídeos foram quantificadas em 2021 e nas estações secas (mediana = $132 \pm 66,5$ ng m⁻³, n = 68) em relação as estações chuvosas (mediana = $106 \pm 43,0$ ng m⁻³, n = 62) (TABELA 4.8).

TABELA 4.8 - Concentrações médias anuais de sacarídeos quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.

(Continua)

Analitos	Ano						
	2015	2016	2017	2018	2020	2021	2022
	Média \pm DP ^a n = 12	Média \pm DP ^a n = 47	Média \pm DP ^a n = 12	Média \pm DP ^a n = 20	Média \pm DP ^a n = 19	Média \pm DP ^a n = 11	Média \pm DP ^a n = 12
sacarídeos (ng m⁻³)							
arabinose	<LD	1,54 \pm 2,05	1,11x10 ⁻¹ \pm 3,53x10 ⁻¹	1,22 \pm 1,59	9,01x10 ⁻¹ \pm 9,24x10 ⁻¹	6,65x10 ⁻¹ \pm 8,35x10 ⁻¹	3,07x10 ⁻¹ \pm 2,50x10 ⁻¹
arabitol	13,1 \pm 7,97	12,2 \pm 9,39	8,38 \pm 9,08	22,0 \pm 16,7	16,8 \pm 8,94	16,6 \pm 7,26	19,5 \pm 7,39
dulcitol	<LD	4,02x10 ⁻¹ \pm 2,76	<LD	1,62 \pm 2,58	5,42x10 ⁻² \pm 8,74x10 ⁻²	1,01x10 ⁻² \pm 2,26x10 ⁻²	2,01x10 ⁻² \pm 3,66x10 ⁻²
eritritol	<LD	2,77 \pm 14,3	<LD	1,06 \pm 1,42	5,80 \pm 4,46	6,48 \pm 4,15	6,32 \pm 5,68
frutose	3,35 \pm 2,67	5,82 \pm 4,49	4,04 \pm 4,98	2,23 \pm 1,95	7,80 \pm 4,37	7,78 \pm 3,52	6,56 \pm 3,13
galactosano	<LD	6,46x10 ⁻² \pm 3,21x10 ⁻¹	<LD	1,28 \pm 1,61	8,81x10 ⁻¹ \pm 1,19	9,21x10 ⁻¹ \pm 1,20	2,20x10 ⁻¹ \pm 3,18x10 ⁻¹
galactose	<LD	2,71x10 ⁻¹ \pm 5,49x10 ⁻¹	<LD	6,27x10 ⁻¹ \pm 7,83x10 ⁻¹	1,10x10 ⁻¹ \pm 3,50x10 ⁻¹	1,01x10 ⁻¹ \pm 2,31x10 ⁻¹	4,72x10 ⁻³ \pm 1,57x10 ⁻²
glicose	12,5 \pm 8,75	16,9 \pm 9,36	20,6 \pm 11,8	16,5 \pm 15,4	23,2 \pm 11,1	32,6 \pm 21,3	30,9 \pm 14,9
lactose	<LD	6,20x10 ⁻¹ \pm 9,43x10 ⁻¹	<LD	<LD	9,61x10 ⁻¹ \pm 4,89x10 ⁻¹	8,35x10 ⁻¹ \pm 3,77x10 ⁻¹	7,37x10 ⁻¹ \pm 2,97x10 ⁻¹
levoglucosano	29,8 \pm 33,4	29,9 \pm 30,1	19,4 \pm 27,6	36,3 \pm 32,5	45,5 \pm 31,5	43,8 \pm 34,4	25,8 \pm 16,6
maltitol	<LD	5,98x10 ⁻¹ \pm 3,16	<LD	<LD	2,46 \pm 5,16x10 ⁻¹	2,59 \pm 3,25x10 ⁻¹	2,74 \pm 3,53x10 ⁻¹
maltose	<LD	1,01 \pm 8,85x10 ⁻¹	1,94x10 ⁻¹ \pm 6,12x10 ⁻¹	1,83 \pm 2,53	1,89 \pm 4,51x10 ⁻¹	2,55 \pm 1,23	2,04 \pm 6,34x10 ⁻¹
manitol	22,2 \pm 13,3	25,1 \pm 21,9	15,1 \pm 10,9	23,6 \pm 20,2	21,7 \pm 15,6	20,8 \pm 10,0	23,4 \pm 10,7
manose	<LD	2,28x10 ⁻¹ \pm 5,92x10 ⁻¹	9,22x10 ⁻² \pm 2,92x10 ⁻¹	1,33 \pm 1,59	3,93x10 ⁻¹ \pm 3,69x10 ⁻¹	5,87x10 ⁻¹ \pm 6,41x10 ⁻¹	3,57x10 ⁻¹ \pm 4,33x10 ⁻¹
manosano	<LD	1,00x10 ⁻¹ \pm 5,72x10 ⁻¹	2,06x10 ⁻¹ \pm 6,51x10 ⁻¹	1,47 \pm 1,85	2,36 \pm 2,46	2,46 \pm 2,86	7,95x10 ⁻¹ \pm 8,85x10 ⁻¹
ribitol	1,68x10 ⁻¹ \pm 5,83x10 ⁻¹	3,13x10 ⁻¹ \pm 1,45	3,49x10 ⁻¹ \pm 1,10	1,63 \pm 2,19	2,36x10 ⁻¹ \pm 1,62x10 ⁻¹	2,30x10 ⁻¹ \pm 1,10x10 ⁻¹	1,95x10 ⁻¹ \pm 7,58x10 ⁻²
ribose	<LD	<LD	<LD	2,69 \pm 3,49	5,70x10 ⁻² \pm 1,14x10 ⁻¹	7,89x10 ⁻² \pm 2,26x10 ⁻¹	6,26x10 ⁻³ \pm 2,08x10 ⁻²
sorbitol	<LD	1,55 \pm 2,39	5,44x10 ⁻¹ \pm 1,37	1,59 \pm 2,14	1,17 \pm 8,45x10 ⁻¹	1,35 \pm 1,00	1,36 \pm 8,82x10 ⁻¹
sacarose	14,8 \pm 17,1	19,8 \pm 24,7	14,2 \pm 13,1	21,0 \pm 17,2	9,45 \pm 7,98	10,7 \pm 10,4	7,33 \pm 8,23
xilitol	<LD	6,98x10 ⁻¹ \pm 2,43	3,72x10 ⁻² \pm 1,18x10 ⁻¹	1,26 \pm 1,91	6,00x10 ⁻¹ \pm 5,32x10 ⁻¹	7,41x10 ⁻¹ \pm 8,95x10 ⁻¹	3,11x10 ⁻¹ \pm 2,02x10 ⁻¹

TABELA 4.8 – Concentrações médias anuais de sacarídeos quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP_{10}) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.

(Conclusão)

Analitos	Ano						
	2015	2016	2017	2018	2020	2021	2022
	Média ± DP ^a n = 12	Média ± DP ^a n = 47	Média ± DP ^a n = 12	Média ± DP ^a n = 20	Média ± DP ^a n = 19	Média ± DP ^a n = 11	Média ± DP ^a n = 12
xilose	<LD	$8,68 \times 10^{-2} \pm 4,56 \times 10^{-1}$	<LD	$3,03 \pm 3,91$	$7,91 \times 10^{-1} \pm 9,67 \times 10^{-1}$	$4,01 \times 10^{-1} \pm 4,44 \times 10^{-1}$	$2,99 \times 10^{-1} \pm 4,45 \times 10^{-1}$
sacarídeos total (ng m^{-3})	$95,9 \pm 45,1$	$120 \pm 62,1$	$83,3 \pm 44,7$	$142 \pm 85,9$	$143 \pm 35,7$	$152 \pm 36,4$	$129 \pm 15,3$

<LD = valores menores que o limite de detecção. FONTE: O autor, 2023.

Essas concentrações mais elevadas na estação seca decorrem das características climáticas desse período, com baixa $PP_{\text{méd.}}$ e $UR_{\text{méd.}}$, o que reduz a deposição úmida e facilita a ressuspensão do solo. Além disso, neste período são registrados os maiores números de focos de incêndio em São Paulo, a qual é uma importante fonte de emissões de sacarídeos para a atmosfera, como os anidroaçúcares.^{29,32}

Os sacarídeos mais abundantes nas amostras foram arabitol, glicose, levoglucosano, manitol, sacarose e frutose (TABELA 4.8). Arabitol e manitol são comumente associados as emissões de esporos fúngicos, tendo em vista que esses organismos utilizam esses compostos como reserva de energia.²⁹ Os açúcares frutose, glicose e sacarose estão presentes no pólen e em fragmentos de plantas.^{29,112} O anidroaçúcar levoglucosano é um marcador emitido principalmente durante a queima de biomassa.^{29,32} As concentrações de levoglucosano e de seus isômeros manosano e galactosano no MP_{10} variaram de <LQ até 131 ng m^{-3} ; $9,29 \text{ ng m}^{-3}$; e $4,57 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente. Somadas, as concentrações destes 3 marcadores foram maiores (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança) nas estações secas (mediana = $44,9 \pm 33,0 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 68$) que nas estações chuvosas (mediana = $9,87 \pm 17,4 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 62$), o que é consistente com o aumento no número de focos de incêndio neste período do ano (TABELA 4.5). O oposto foi observado para a soma das concentrações de glicose, frutose, arabitol e manitol, que foram maiores (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança) nas estações chuvosas (mediana = $73,0 \pm 35,2 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 62$) que nas estações secas (mediana = $45,6 \pm 23,5 \text{ ng m}^{-3}$, $n = 68$). Este comportamento é consistente com as emissões de pólen que tendem a serem maiores durante a primavera e verão, bem como a emissões de esporos fúngicos que ocorrem principalmente durante períodos de maior UR.²⁹

4.5.2 Razões entre levoglucosano, manosano e galactosano

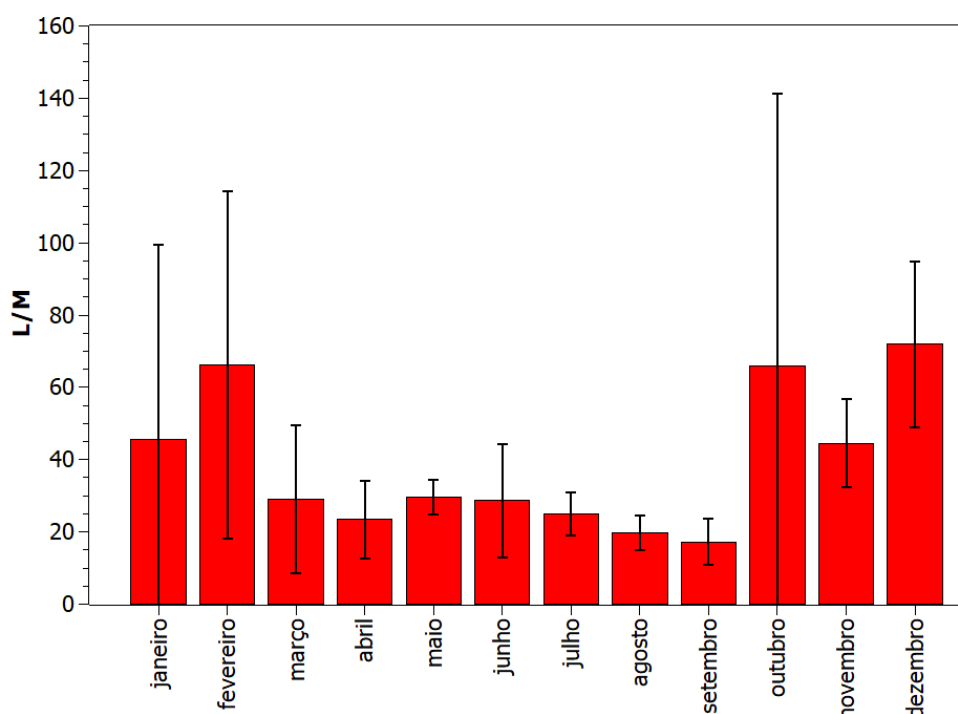
As razões entre as concentrações de levoglucosano e manosano (L/M) variaram de 4,59 a 198, com média igual a $35,6 \pm 32,2$ ($n = 51$). Estes

valores correspondem a todas as amostras que apresentaram concentração acima do limite de quantificação para ambos os anidroaçúcares. O valor médio determinado está na faixa entre 25-50 que é característico para queima de plantas herbáceas ou resíduos agrícolas, o que indica que essa é a fonte predominante desses anidroaçúcares. Entretanto, também foram registradas razões L/M mais baixas entre 14-17 ($n = 14$) durante os períodos secos dos anos de 2016, 2018, 2020-2021, o que é característico de emissões por queima de madeira dura. Esses valores indicam que a queima da palha de cana-de-açúcar não é mais a principal fonte de queima de biomassa na região, haja vista que em amostras de MP coletadas durante a queima da palha da cana-de-açúcar nas cidades de Ourinhos e Araraquara foi determinada uma razão L/M média igual a 9 ± 5 , valor inferior ao determinado nesse estudo.³³ Este resultado está de acordo com os dados da CONAB de que em 2022 cerca de 99% da colheita de cana-de-açúcar foi mecanizada.⁷⁶

As razões L/M apresentaram comportamento sazonal sendo maiores no período chuvoso e menores no período seco (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança - FIGURA 4.5).³² Portanto, há alteração no tipo predominante de biomassa que é queimada durante o ano. Os dados ainda sugerem que há uma predominância de queima de plantas herbáceas e/ou resíduos agrícolas no verão e de madeira no inverno. Na região, o bagaço da cana-de-açúcar tem sido utilizado como fonte de energia em indústrias ao longo de todo ano. Por outro lado, como já citado, o número de focos de incêndio aumenta no período seco – o inverno. Portanto, a predominância de madeira dura no inverno deve estar relacionada aos incêndios florestais, enquanto a fonte contínua, a queima do bagaço, se destaca apenas no verão. Em estudos realizados no Japão e Nepal foram determinados valores de L/M menores durante o verão e maiores no inverno, estação na qual ocorre a queima de resíduos agrícolas nestas regiões.^{32,113,114} As razões entre as concentrações de manosano e galactosano (M/G) variaram de 1,12 a 8,69, com média igual a $3,00 \pm 1,61$ ($n = 39$). Esse valor médio indica que houve um

predomínio de emissões por queima de madeira macia, dado que é próximo a 3,9, um valor característico desse tipo de emissão.³² Portanto, madeira dura e macia e plantas herbáceas são provavelmente os principais tipos de biomassa queimada na região de São Carlos. Essas emissões em sua maioria ocorrem em incêndios na vegetação, mas também pode ser devido à queima de madeira ou carvão vegetal como fonte de energia para a cocção de alimentos.

FIGURA 4.5 - Médias mensais das razões entre as concentrações de levoglucosano e manosano (L/M) nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.



Fonte: O autor, 2023.

4.6 Íons solúveis em água nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀)

Nas amostras de MP₁₀ coletadas de 2015 a 2022 foram quantificados 17 íons, cujas concentrações médias anuais estão apresentadas na TABELA 4.9. Os íons em ordem decrescente de abundância no MP₁₀ foram: sódio > sulfato >

nitrato > oxalato > formiato > potássio > cálcio > amônio > cloreto > glicolato > magnésio > fosfato > acetato > fluoreto > brometo (TABELA 4.9).

A concentração total dos íons analisados nas amostras de MP₁₀ variou de $1,51 \times 10^{-1} \mu\text{g m}^{-3}$ até $15,6 \mu\text{g m}^{-3}$, com média igual a $3,29 \pm 2,60 \mu\text{g m}^{-3}$ ($n = 147$), e representou de 1,6 a 48% da massa total de MP₁₀. As concentrações totais dos íons (Σ íons) foram menores nos anos de 2020 e 2022 que no período de 2015 a 2018 (TABELA 4.9), e conseqüentemente foi observada uma tendência de queda nas concentrações (teste de Mann-Kendall). As Σ íons foram significativamente maiores (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança) nas estações secas (mediana = $3,43 \pm 4,21 \mu\text{g m}^{-3}$, $n = 76$) que nas chuvosas (mediana = $2,81 \pm 2,20 \mu\text{g m}^{-3}$, $n = 72$).

As maiores concentrações de íons no período seco são devido às menores PP_{acum.} e UR_{méd.}, com conseqüentes menores deposições úmidas do MP₁₀ e também maiores ressuspensões de partículas do solo, a qual é uma fonte de íons.^{26,35} Além disso, este é o período do ano com o maior número de focos de incêndios, que é outra importante fonte de emissão de íons para a atmosfera.^{35,39,40,100}

TABELA 4.9 - Concentrações médias anuais de íons solúveis em água quantificados nas amostras de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) coletadas em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h, e de 2020 a 2022 durante 7 dias.

Analitos	Ano						
	2015	2016	2017	2018	2020	2021	2022
	Média ± DP ^a n = 12	Média ± DP ^a n = 47	Média ± DP ^a n = 12	Média ± DP ^a n = 20	Média ± DP ^a n = 21	Média ± DP ^a n = 23	Média ± DP ^a n = 12
íons (ng m⁻³)							
amônio	59,8 ± 32,1	18,1 ± 28,9	33,4 ± 32,5	55,0 ± 51,5	71,5 ± 81,7	196 ± 105	91,6 ± 51,5
cálcio	197 ± 110	291 ± 446	178 ± 157	40,1 ± 63,5	58,8 ± 50,3	29,9 ± 24,2	79,2 ± 71,4
magnésio	75,9 ± 28,3	53,2 ± 48,8	68,9 ± 42,3	29,5 ± 49,5	28,5 ± 13,6	15,1 ± 7,25	5,14 ± 8,31
potássio	126 ± 66,1	260 ± 208	246 ± 216	241 ± 129	136 ± 117	60,3 ± 30,5	119 ± 78,3
sódio	1,33x10 ³ ± 789	1,90x10 ³ ± 1,77x10 ³	963 ± 537	535 ± 235	71,0 ± 56,5	53,5 ± 42,7	69,3 ± 63,9
acetato	<LD	34,5 ± 126	25,3 ± 47,9	8,50 ± 16,9	36,0 ± 21,6	21,7 ± 16,6	6,10x10 ⁻¹ ± 2,11
brometo	<LD	<LD	<LD	4,11x10 ⁻¹ ± 1,89x10 ⁻¹	<LD	<LD	<LD
cloreto	54,2 ± 75,2	74,8 ± 115	99,7 ± 143	90,4 ± 196	11,8 ± 21,9	16,7 ± 25,6	40,6 ± 19,0
fluoreto	17,8 ± 5,72	24,4 ± 18,7	21,0 ± 10,3	1,34 ± 4,25	9,37x10 ⁻¹ ± 2,43	3,49 ± 1,85	14,4 ± 8,47
formiato	177 ± 86,1	496 ± 1,58x10 ³	89,4 ± 94,9	61,6 ± 35,3	19,0 ± 15,9	18,2 ± 8,14	20,0 ± 7,89
glicolato	33,0 ± 28,2	104 ± 156	1,54 ± 5,11	14,9 ± 16,6	<LD	6,99 ± 8,23	16,9 ± 13,7
nitrito	800 ± 519	928 ± 592	881 ± 520	895 ± 520	195 ± 164	139 ± 82,6	167 ± 115
oxalato	396 ± 183	383 ± 170	556 ± 413	311 ± 137	126 ± 76,1	23,5 ± 18,9	47,5 ± 48,5
fosfato	7,60 ± 26,3	2,68 ± 9,06	3,87 ± 12,8	135 ± 441	27,5 ± 27,0	10,5 ± 5,29	53,1 ± 9,99
sulfato	1,21x10 ³ ± 687	1,09x10 ³ ± 865	1,52x10 ³ ± 1,30x10 ³	1,38x10 ³ ± 859	462 ± 331	223 ± 127	273 ± 198
íons totais (µg m⁻³)	4,49 ± 1,74	5,66 ± 4,52	5,06 ± 2,53	3,80 ± 1,54	1,24 ± 8,21x10⁻¹	8,18x10⁻¹ ± 3,90x10⁻¹	9,97x10⁻¹ ± 5,81x10⁻¹

<LD = valor menor que o limite de detecção. FONTE: O autor, 2023.

O íon sódio foi em média o mais abundante no MP₁₀ de São Carlos. Esse íon costuma ser relacionado a aerossóis marinhos ou ressuspensão do solo. Neste trabalho, a emissão por sprays marinhos provavelmente não é a fonte predominante desse íon, haja vista que a razão média entre cloreto e sódio (Cl^-/Na^+) foi igual a $0,35 \pm 0,46$ ($n = 90$), portanto, inferior ao valor característico de aerossóis marinhos, de 1,2 a 2,2.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Contudo, essas razões menores podem ser devido a uma fonte local de Na^+ ou a volatilização do Cl^- da fase aerossol como proposto por ALLEN et al.³⁵.

A razão entre as concentrações de nitrato e sulfato ($\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$) tem sido utilizada para avaliar a contribuição das fontes veiculares ou estacionárias nas emissões, uma vez que o SO_4^{2-} é emitido durante a queima de óleos pesados utilizados nas indústrias.¹¹⁷⁻¹²¹ Isto porque o óleo combustível utilizado em indústrias contém teor de enxofre de até 1% em massa, sendo superior ao da gasolina (0,05%) e do diesel (entre 0,01% e 0,5%). Valores da razão $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ maiores que 1 indicam a predominância de emissões veiculares, enquanto valores menores, indicam maiores contribuições de emissões por fontes estacionárias (emissões industriais).¹¹⁹⁻¹²¹ A média das razões $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ foi de $0,83 \pm 0,69$ ($n = 146$). Este desvio padrão dos dados foi relativamente alto e, associado ao valor da média determinada, indica que não há uma predominância entre as emissões veiculares ou estacionárias.

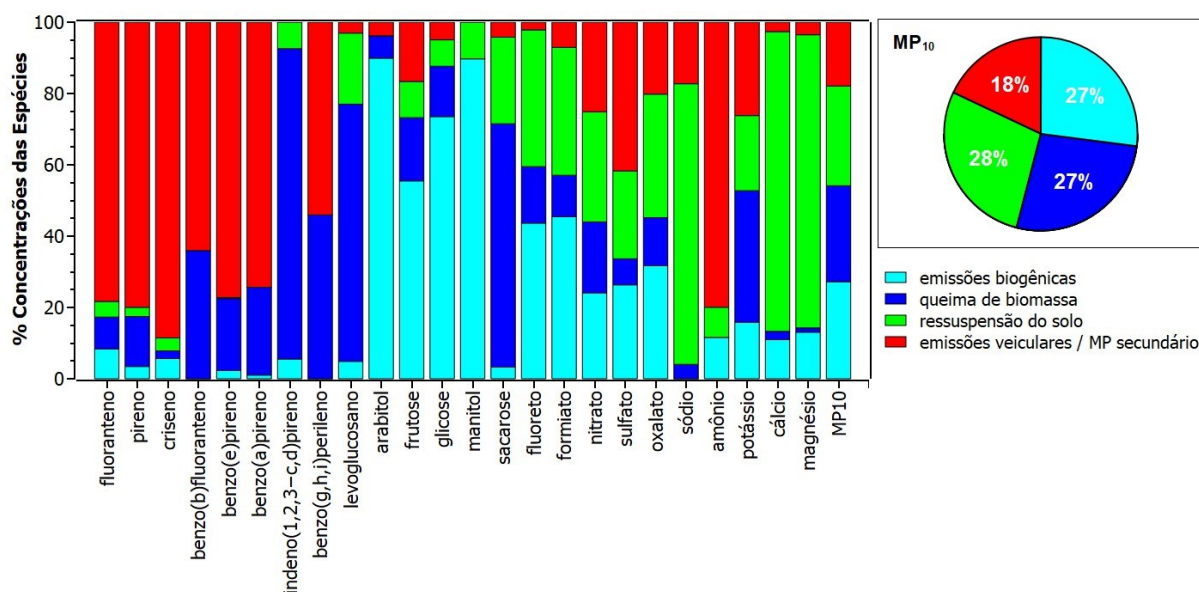
4.7 Identificação das fontes de emissões de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) dados de 2015 a 2018

4.7.1 Número de fatores e atribuição de fontes

Como pode ser observado na FIGURA 4.6, os fatores obtidos no modelo PMF indicam que as principais fontes de emissões de MP₁₀ foram a ressuspensão do solo (fator 2), emissões biogênicas (fator 4), emissões por queima de biomassa (fator 3), e emissões por queima de combustíveis fósseis em conjunto com MP de origem secundária (fator 1). Cada um dos fatores foi atribuído à uma

fonte de emissão de acordo com a análise dos *fingerprints* de cada fator (FIGURA 4.6).

FIGURA 4.6 – *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a massa de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) coletado em São Carlos de 2015 a 2018 durante 24 h.



FONTE: O autor, 2023.

4.7.2 Fator 1: Emissões veiculares com material particulado secundário

Os HPA que mais contribuíram para o fator 1 foram criseno (88%), pireno (80%), fluoranteno (78%), benzo(e)pireno (74%), benzo(a)pireno (74%), benzo(b)fluoranteno (64%) e benzo(g,h,i)perileno (54%). Os compostos benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(g,h,i)perileno são comumente emitidos durante a queima de gasolina em veículos, enquanto criseno, fluoranteno e pireno são emitidos por veículos movidos a diesel durante a queima deste combustível.^{49,95} Portanto, esse fator foi atribuído às emissões veiculares, embora não tenha sido possível diferenciar as emissões por tipo de combustível queimado.

Os íons amônio (80%), sulfato (42%) e nitrato (25%) também apresentaram contribuição substancial para esse fator. Os gases NH₃, SO₂ e NO_x reagem na atmosfera formando sulfato e nitrato de amônio, os quais são os

principais constituintes de aerossóis secundários.^{95,122} NH_4NO_3 é principalmente produzido em reações do NO_2 emitido por fontes industriais e por fontes móveis, enquanto $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é principalmente gerado em reações de SO_2 emitidos durante a queima de combustíveis fósseis.^{95,122} Devido a isso, o fator 1 também foi relacionado ao MP de origem secundária.

4.7.3 Fator 2: Ressuspensão do solo

Os íons cálcio (84%), magnésio (82%) e sódio (79%) foram os compostos que mais contribuíram para o fator 2. Estes íons são comumente determinados no solo, portanto esse fator foi atribuído às emissões por ressuspensão do solo.^{26,35}

4.7.4 Fator 3: Queima de biomassa

O fator 3 foi identificado como queima de biomassa, devido às elevadas contribuições dos sacarídeos: levoglucosano (72%) e sacarose (68%) e do íon potássio (37%), os quais são utilizados comumente como marcadores desse tipo de emissão.^{29,33,35,89} Os açúcares glicose e frutose também contribuíram para esse fator o que é um indicativo de emissões de bioaerossóis, que provavelmente foram suspensos durante a queima de biomassa.¹²³

4.7.5 Fator 4: Bioaerossóis

O fator 4 apresentou altas contribuições de arabitol (90%), manitol (90%), glicose (73%) e frutose (55%), que são marcadores comumente associados aos bioaerossóis. Arabitol e manitol são relacionados as emissões de esporos fúngicos, enquanto frutose e glicose estão presentes no pólen e em fragmentos de plantas.^{29,112} Portanto, esse fator foi atribuído às emissões por fungos e plantas.

4.7.6 Comparação com resultados anteriores

Em São Carlos, a maioria dos estudos anteriores teve como objetivo a quantificação e construção de modelos preditivos das concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$, sendo também reportadas análises elementares dessas amostras.^{78,107,124,125} Nessas análises, foram utilizadas as técnicas de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda, espectroscopia de emissão óptica com plasma induzido por laser e a espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado.^{78,107,124,125} No entanto, em um estudo conduzido por BRUNO et al.⁷⁹ foram realizadas análises de amostras de MP_{10} por espectroscopia de fluorescência de raios-X e também a identificação das fontes de emissões utilizando o *software* CMB8 para cálculo do modelo de balanço químico de massas. Neste estudo, a identificação das fontes foi realizada com dois conjuntos de dados: um para a estação seca e outro para a chuvosa. As contribuições das fontes de MP_{10} obtidas no estudo anterior e nesse estudo são apresentadas na TABELA 4.10. Essa comparação de resultados foi executada pois o estudo realizado por BRUNO et al.⁷⁹, foi o único a utilizar um modelo estatístico receptor para a identificação das fontes de emissões de MP na cidade de São Carlos em anos anteriores ao deste trabalho. Nota-se que as contribuições de ressuspensão do solo foram similares, enquanto as contribuições por emissões veiculares e por queima de biomassa apresentaram diferenças (TABELA 4.10). Essas diferenças entre os resultados deste estudo e os obtidos por BRUNO et al.⁷⁹ indicam que houveram mudanças nos perfis de emissões com o decorrer do tempo entre os estudos, a citar uma aparente redução na contribuição das emissões veiculares e aumento na contribuição de emissões por queima de biomassa. Cabe destacar aqui que o estudo anterior foi publicado em 2004 e que os dados precisam ser utilizados com cautela, pois outros estudos realizados à época na região demonstraram que a principal fonte de material particulado atmosférico era a queima de biomassa.^{35,40}

TABELA 4.10 - Comparação dos dados obtidos neste trabalho nas amostras coletadas de 2015 a 2018 com os resultados de identificação das fontes de emissões de material particulado com $d_a < 10 \mu\text{m}$ (MP₁₀) obtidos em 2004 na cidade de São Carlos.

Fonte de emissão	Estudo anterior		Esse estudo
	Estação seca	Estação chuvosa	
Solo	23%	49%	28%
Queima de biomassa	12%	-	27%
Emissões veiculares	34%	30%	18%
Emissões industriais	1%	3%	-
Emissões biogênicas	-	-	27%
Não determinadas	30%	18%	-

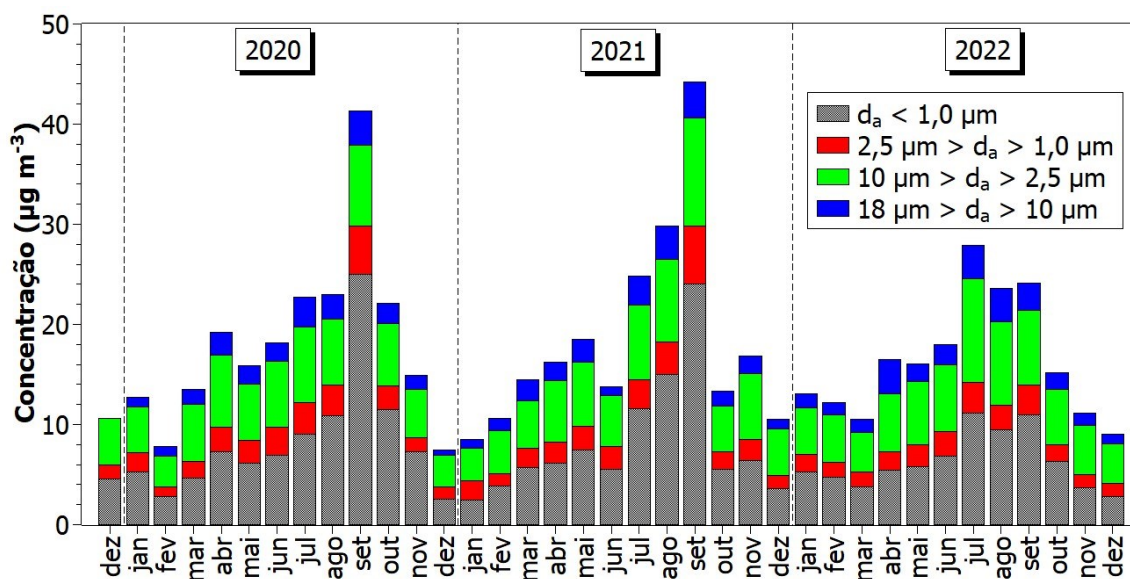
Fonte: BRUNO et al.⁷⁹

4.8 Concentrações dos analitos em diferentes frações de material particulado

4.8.1 Distribuição do material particulado com diferentes diâmetros de partícula

Na FIGURA 4.7 são apresentadas as concentrações médias de MP nas diferentes frações coletadas em São Carlos no período de dezembro de 2019 a dezembro de 2022. Nota-se um comportamento sazonal com concentrações maiores nos períodos secos que nos períodos chuvosos (FIGURA 4.7). As maiores concentrações de MP foram determinadas na fração com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$ (média = $7,49 \pm 5,48 \mu\text{g m}^{-3}$), seguida pelas frações com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$ (média = $5,93 \pm 2,17 \mu\text{g m}^{-3}$), $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$ (média = $2,22 \pm 1,12 \mu\text{g m}^{-3}$) e $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$ (média = $1,95 \pm 1,01 \mu\text{g m}^{-3}$).

FIGURA 4.7 - Concentrações médias mensais de material particulado fracionado por tamanho nas amostras coletadas em São Carlos em 2019 (n = 1), 2020 (n = 30), 2021 (n = 23) e 2022 (23) durante 7 dias.



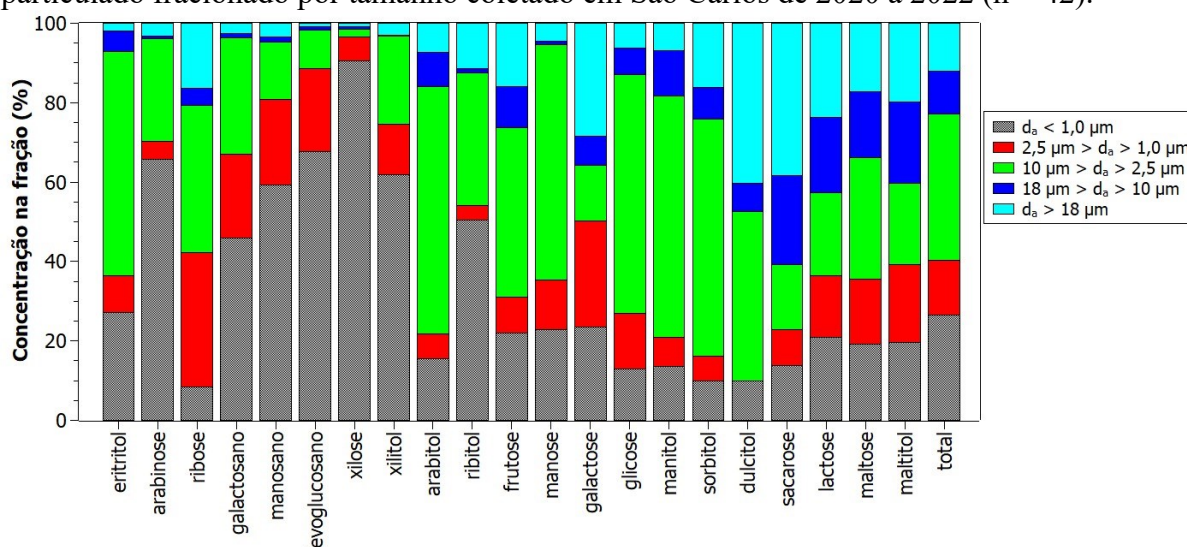
FONTE: O autor, 2023.

Considerando apenas as concentrações das frações respiráveis de MP, as concentrações de $MP_{2,5}$ variaram de $2,58 \mu\text{g m}^{-3}$ a $38,4 \mu\text{g m}^{-3}$, com média igual a $9,75 \pm 6,66 \mu\text{g m}^{-3}$ e as concentrações de $MP_{1,0}$ variaram de $1,94 \mu\text{g m}^{-3}$ a $31,5 \mu\text{g m}^{-3}$, com média igual a $7,49 \pm 5,61 \mu\text{g m}^{-3}$. Os dados de MP_{10} já foram apresentados e discutidos. As concentrações de $MP_{2,5}$ não ultrapassaram o limite estabelecido na legislação estadual ($50 \mu\text{g m}^{-3}$ em 24 h), porém em 10 amostras as concentrações foram superiores ao limite estabelecido pela OMS. Dessas 10 amostras, 2 foram coletadas em setembro de 2020, 2 em setembro de 2021, 1 em setembro de 2022, 2 em agosto de 2020, 1 em agosto de 2021, 1 em julho de 2022 e 1 em outubro de 2020, sendo que nestas, as concentrações variaram entre $15,8 \mu\text{g m}^{-3}$ e $38,4 \mu\text{g m}^{-3}$.^{63,66} As concentrações mais elevadas ocorreram devido ao aumento no número de focos de incêndio nesses meses do ano, os quais também foram mais frequentes em 2020 (5 amostras), seguido por 2021 (3 amostras) e 2022 (2 amostras - TABELA 4.5).

4.8.2 Distribuição dos sacarídeos nas frações de material particulado

Na TABELA 4.11 são apresentadas as concentrações médias dos sacarídeos determinadas nas diferentes frações de MP coletado em São Carlos no período de 2020 a 2022. Na FIGURA 4.8 são apresentadas as distribuições (%) das concentrações médias dos sacarídeos quantificadas nas diferentes frações de MP. Nota-se que as maiores concentrações de sacarídeos foram determinadas na fração 3 ($10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$) e na fração 5 ($d_a < 1,0 \mu\text{m}$). Os açúcares determinados em maiores concentrações na fração 3 foram arabitól, manitol, frutose e glicose (FIGURA 4.8 e TABELA 4.11). Esses compostos são comumente associados as emissões biogênicas.²⁹ Já na fração 5, os açúcares determinados em maiores concentrações foram levoglucosano, manosano, galactosano, xilose e arabinose (FIGURA 4.8 e TABELA 4.11). Todos esses compostos são emitidos durante a queima de biomassa.^{29,32} Portanto, conforme esperado, as emissões biogênicas em geral contribuíram principalmente para o MP grosso, por exemplo, grãos de pólen possuem tamanho entre 5 e 100 μm , esporos de fungos entre 0,5 e 30 μm , bactérias 0,1 e 10 μm e vírus geralmente são menores que 0,3 μm .^{24,126} Já as emissões por queima de biomassa contribuíram principalmente para o MP fino, o que também já havia sido observado.³¹

FIGURA 4.8 – Distribuição dos sacarídeos analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2020 a 2022 (n = 42).



Fonte: O autor, 2023.

TABELA 4.11 – Concentração média dos sacarídeos nas diferentes frações de material particulado coletadas em São Carlos de 2020 a 2022 durante 7 dias, n = 42.

Analitos	Média ± DP (ng m ⁻³)				
	Fração 1 ^a	Fração 2 ^b	Fração 3 ^c	Fração 4 ^d	Fração 5 ^e
arabinose	2,19x10 ⁻² ± 1,03x10 ⁻¹	4,52x10 ⁻³ ± 2,93x10 ⁻²	1,78x10 ⁻¹ ± 2,31x10 ⁻¹	3,18x10 ⁻² ± 1,50x10 ⁻¹	4,54x10 ⁻¹ ± 6,80x10 ⁻¹
arabitol	1,50 ± 9,18x10 ⁻¹	1,81 ± 1,05	12,9 ± 8,22	1,30 ± 7,61x10 ⁻¹	3,20 ± 1,88
dulcitol	2,56x10 ⁻² ± 1,16x10 ⁻¹	4,52x10 ⁻³ ± 2,93x10 ⁻²	2,71x10 ⁻² ± 6,32x10 ⁻²	<LD	6,34x10 ⁻³ ± 2,35x10 ⁻²
eritritol	1,30x10 ⁻¹ ± 2,39x10 ⁻¹	3,48x10 ⁻¹ ± 2,91x10 ⁻¹	3,83 ± 3,40	6,32x10 ⁻¹ ± 1,03	1,84 ± 1,62
frutose	1,61 ± 7,43x10 ⁻¹	1,03 ± 5,21x10 ⁻¹	4,29 ± 2,54	9,05x10 ⁻¹ ± 6,84x10 ⁻¹	2,22 ± 1,39
galactosano	1,84x10 ⁻² ± 8,18x10 ⁻²	9,16x10 ⁻³ ± 2,62x10 ⁻²	2,13x10 ⁻¹ ± 2,66x10 ⁻¹	1,55x10 ⁻¹ ± 2,32x10 ⁻¹	3,35x10 ⁻¹ ± 5,94x10 ⁻¹
galactose	3,41x10 ⁻² ± 1,61x10 ⁻¹	9,05x10 ⁻³ ± 5,86x10 ⁻²	1,69x10 ⁻² ± 7,50x10 ⁻²	3,22x10 ⁻² ± 1,47x10 ⁻¹	2,82x10 ⁻² ± 9,00x10 ⁻²
glicose	1,94 ± 9,31x10 ⁻¹	2,15 ± 8,98x10 ⁻¹	18,9 ± 13,8	4,36 ± 3,16	4,09 ± 1,90
lactose	3,55x10 ⁻¹ ± 1,44x10 ⁻¹	2,83x10 ⁻¹ ± 1,32x10 ⁻¹	3,14x10 ⁻¹ ± 1,54x10 ⁻¹	2,32x10 ⁻¹ ± 1,17x10 ⁻¹	3,12x10 ⁻¹ ± 1,81x10 ⁻¹
levoglucosano	3,06x10 ⁻¹ ± 2,10x10 ⁻¹	3,77x10 ⁻¹ ± 2,97x10 ⁻¹	3,85 ± 3,49	8,40 ± 7,01	27,0 ± 19,6
maltitol	8,43x10 ⁻¹ ± 2,13x10 ⁻¹	8,81x10 ⁻¹ ± 1,75x10 ⁻¹	8,74x10 ⁻¹ ± 1,20x10 ⁻¹	8,37x10 ⁻¹ ± 2,12x10 ⁻¹	8,34x10 ⁻¹ ± 2,12x10 ⁻¹
maltose	5,41x10 ⁻¹ ± 1,26x10 ⁻¹	5,23x10 ⁻³ ± 1,15x10 ⁻¹	9,66x10 ⁻¹ ± 5,75x10 ⁻¹	5,16x10 ⁻¹ ± 1,39x10 ⁻¹	6,08x10 ⁻¹ ± 2,46x10 ⁻¹
manitol	1,83 ± 9,91x10 ⁻¹	3,07 ± 2,85	16,1 ± 12,4	1,98 ± 1,35	3,60 ± 1,60
manose	1,99x10 ⁻² ± 9,00x10 ⁻²	4,52x10 ⁻³ ± 2,93x10 ⁻²	2,66x10 ⁻¹ ± 3,53x10 ⁻¹	5,63x10 ⁻² ± 1,04x10 ⁻¹	1,02x10 ⁻¹ ± 1,64x10 ⁻¹
manosano	7,18x10 ⁻² ± 3,97x10 ⁻¹	2,33x10 ⁻² ± 1,33x10 ⁻¹	2,93x10 ⁻¹ ± 3,78x10 ⁻¹	4,39x10 ⁻¹ ± 5,29x10 ⁻¹	1,20 ± 1,50
ribitol	2,91x10 ⁻² ± 1,70x10 ⁻¹	2,64x10 ⁻³ ± 1,71x10 ⁻²	8,45x10 ⁻² ± 5,68x10 ⁻²	9,42x10 ⁻³ ± 4,56x10 ⁻²	1,28x10 ⁻¹ ± 1,19x10 ⁻¹
ribose	9,90x10 ⁻³ ± 4,83x10 ⁻²	2,62x10 ⁻³ ± 1,70x10 ⁻²	2,25x10 ⁻² ± 6,97x10 ⁻²	2,05x10 ⁻² ± 1,17x10 ⁻¹	5,09x10 ⁻³ ± 2,43x10 ⁻²
sorbitol	2,67x10 ⁻¹ ± 2,83x10 ⁻¹	1,32x10 ⁻¹ ± 5,69x10 ⁻²	9,89x10 ⁻¹ ± 8,07x10 ⁻¹	1,02x10 ⁻¹ ± 6,16x10 ⁻²	1,65x10 ⁻¹ ± 1,04x10 ⁻¹
sacarose	8,99 ± 5,09	5,24 ± 2,78	3,81 ± 4,41	2,11 ± 1,77	3,24 ± 2,91
xilitol	1,77x10 ⁻² ± 9,62x10 ⁻²	1,19x10 ⁻³ ± 7,72x10 ⁻³	1,27x10 ⁻¹ ± 1,61x10 ⁻¹	7,30x10 ⁻² ± 3,47x10 ⁻¹	3,56x10 ⁻¹ ± 4,17x10 ⁻¹
xilose	4,75x10 ⁻³ ± 3,08x10 ⁻²	3,57x10 ⁻³ ± 2,32x10 ⁻²	1,13x10 ⁻² ± 5,37x10 ⁻²	3,29x10 ⁻² ± 1,73x10 ⁻¹	5,01x10 ⁻¹ ± 7,29x10 ⁻¹
total	18,6 ± 6,80	15,9 ± 4,93	68,1 ± 21,8	22,2 ± 9,64	50,2 ± 29,6

^aFração 1 = d_a > 18 µm; ^bFração 2 = 18 µm > d_a > 10 µm; ^cFração 3 = 10 µm > d_a > 2,5 µm; ^dFração 4 = 2,5 µm > d_a > 1,0 µm e ^eFração 5 = d_a < 1,0 µm; DP = desvio padrão; <LD = valor menor que o limite de detecção. FONTE: O autor, 2023.

4.8.3 Distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados nas frações de material particulado

Na TABELA 4.12 são apresentadas as concentrações médias dos HPA, oxi-HPA e nitro-HPA determinadas nas diferentes frações de MP coletado em São Carlos no período de dezembro de 2019 a dezembro de 2022. Na FIGURA 4.9 são apresentadas as distribuições (%) das concentrações médias dos HPA quantificadas em diferentes frações de MP. Nota-se que as maiores concentrações de HPA foram determinadas na fração 5 ($d_a < 1,0 \mu\text{m}$), assim como esta foi a fração que representou mais de 60% do total de todos os HPA, exceto os quatro mais voláteis quantificados. Este comportamento já era esperado pois a maioria desses compostos é emitido durante processos de combustão, os quais emitem principalmente MP fino.¹²⁷

A presença de maiores concentrações de alguns HPA mais voláteis no MP grosso está relacionada a processos de volatilização e sorção. Os HPA de baixa massa molecular (mais voláteis) emitidos em fase gasosa se condensam e são absorvidos no MP grosso. Além disso, os HPA emitidos em fase particulada, principalmente MP fino, evaporam em um tempo relativamente curto, condensando novamente sobre partículas grossas. Esses processos de volatilização e sorção são mais lentos para os HPA menos voláteis, de modo que estes tendem a permanecer no MP fino.¹²⁷

TABELA 4.12 – Concentrações médias dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), derivados oxigenados (oxi-HPA) e nitrogenados (nitro-HPA) nas diferentes frações de material particulado coletadas em São Carlos de 2019 a 2022 durante 7 dias, n = 44.

(*Continua*)

Analitos	Média ± DP (pg m ⁻³)				
	Fração 1 ^a	Fração 2 ^b	Fração 3 ^c	Fração 4 ^d	Fração 5 ^e
antraceno	11,3 ± 21,8	18,2 ± 62,3	31,0 ± 94,0	5,97 ± 7,92	16,4 ± 22,0
benzo(a)antraceno	1,51 ± 3,43	1,74 ± 3,54	5,27 ± 5,74	6,17 ± 7,51	21,3 ± 26,1
benzo(b)fluoranteno	2,27 ± 5,43	1,93 ± 4,18	15,1 ± 19,7	37,8 ± 42,3	288 ± 390
benzo(k)fluoranteno	1,01x10 ⁻¹ ± 3,61x10 ⁻¹	1,32x10 ⁻¹ ± 2,57x10 ⁻¹	2,83 ± 4,15	7,85 ± 9,99	39,8 ± 71,6
benzo(g,h,i)perileno	1,77 ± 4,01	1,44 ± 2,51	11,1 ± 19,5	37,4 ± 43,6	360 ± 895
benzo(a)pireno	12,7 ± 34,3	10,7 ± 30,9	28,8 ± 77,3	30,8 ± 61,3	135 ± 178
benzo(e)pireno	2,06 ± 5,19	1,85 ± 4,11	22,1 ± 48,4	38,3 ± 56,7	155 ± 177
criseno	1,40x10 ⁻¹ ± 6,03x10 ⁻¹	2,50x10 ⁻¹ ± 5,26x10 ⁻¹	4,95 ± 6,47	10,1 ± 14,2	47,6 ± 55,1
dibenzo(a,h)antraceno	1,64 ± 4,36	1,65 ± 4,32	2,13 ± 4,42	3,56 ± 4,38	26,4 ± 91,3
fluoranteno	28,0 ± 104	50,5 ± 174	391 ± 1,23x10 ³	101 ± 222	160 ± 321
fluoreno	7,87 ± 11,2	8,75 ± 18,2	12,0 ± 24,5	4,84 ± 5,02	12,2 ± 29,9
indeno(1,2,3-c,d)pireno	3,12 ± 4,43	3,73 ± 4,47	33,4 ± 49,7	104 ± 143	668 ± 1,05x10 ³
fenantreno	12,5 ± 25,6	11,4 ± 24,4	61,2 ± 213	15,1 ± 22,7	51,2 ± 82,3
pireno	3,95 ± 5,89	4,65 ± 7,38	22,3 ± 31,1	22,8 ± 27,5	98,8 ± 138
reteno	12,4 ± 42,5	36,8 ± 151	39,5 ± 145	6,00 ± 16,8	8,55 ± 24,3
HPA total	101 ± 184	154 ± 354	667 ± 1,52x10³	432 ± 394	2,09x10³ ± 2,66x10³
9,10-antraquinona	22,8 ± 96,6	241 ± 1,38x10 ³	102 ± 539	23,4 ± 47,2	47,0 ± 53,0
benzo(a)fluorenona	1,02 ± 8,27x10 ⁻¹	6,92 ± 38,9	1,27 ± 1,04	1,49 ± 1,21	3,94 ± 3,49
6H-benzo(c,d)piren-6-ona	4,15 ± 8,52	4,05 ± 8,51	6,27 ± 9,14	13,6 ± 15,8	90,1 ± 136
9,10-fenantrenoquinona	35,4 ± 55,4	99,8 ± 432	236 ± 1,33x10 ³	59,8 ± 119	115 ± 168
oxi-HPA total	61,3 ± 106	330 ± 1,44x10³	329 ± 1,40x10³	96,2 ± 132	252 ± 300
5-nitroacenafteno	3,64 ± 5,23	7,23 ± 14,9	11,5 ± 25,7	11,0 ± 15,1	33,8 ± 43,5
9-nitroantraceno	10,4 ± 23,9	8,98 ± 15,5	17,4 ± 28,3	20,4 ± 20,2	50,5 ± 49,2
6-nitrobenzo(a)pireno	3,01 ± 14,0	1,22 ± 2,87	1,97 ± 2,94	3,71 ± 5,41	6,86 ± 8,28

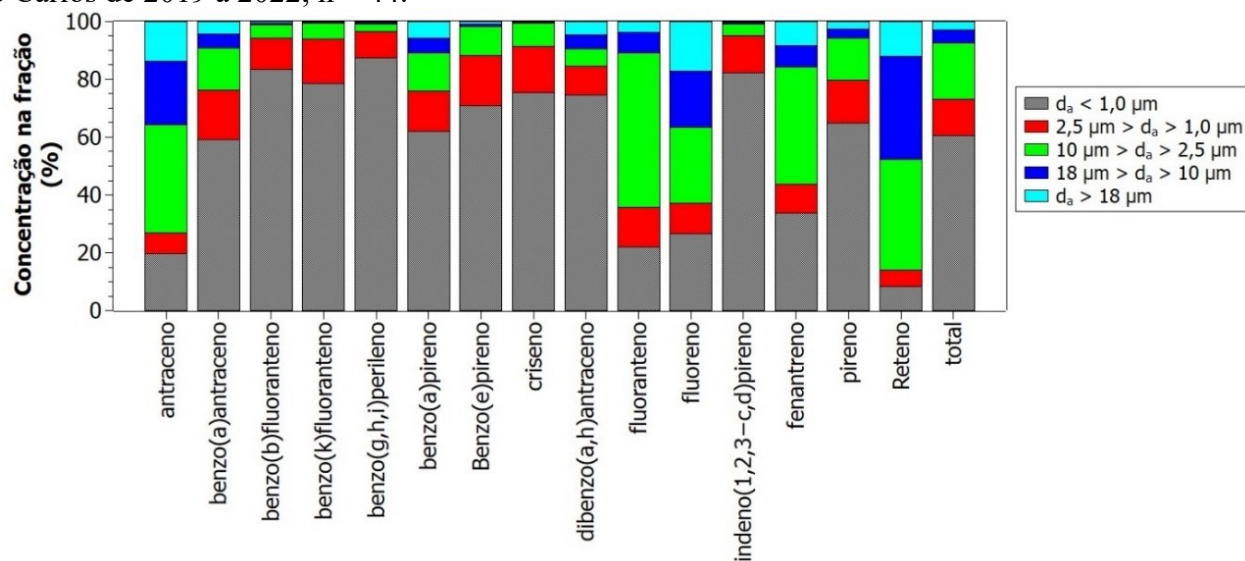
TABELA 4.12 – Concentrações médias dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), derivados oxigenados (oxi-HPA) e nitrogenados (nitro-HPA) nas diferentes frações de material particulado coletadas em São Carlos de 2019 a 2022 durante 7 dias, n = 44.

(Conclusão)

Analitos	Média ± DP (pg m ⁻³)				
	Fração 1 ^a	Fração 2 ^b	Fração 3 ^c	Fração 4 ^d	Fração 5 ^e
2-nitrofluoreno	8,71 ± 34,0	5,53 ± 7,59	15,7 ± 25,0	17,5 ± 32,5	65,8 ± 143
9-nitrofenantreno	3,39 ± 16,0	6,50 ± 27,8	16,4 ± 50,7	17,5 ± 43,0	91,6 ± 144
1-nitropireno	26,8 ± 97,4	25,5 ± 63,9	34,7 ± 77,4	51,8 ± 84,9	178 ± 278
3-nitrofluoranteno	24,8 ± 19,4	30,1 ± 20,8	39,7 ± 29,0	56,1 ± 34,0	133 ± 137
nitro-HPA total	72,3 ± 126	74,8 ± 81,3	121 ± 133	159 ± 131	515 ± 529

^aFração 1 = $d_a > 18 \mu\text{m}$; ^bFração 2 = $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$; ^cFração 3 = $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$; ^dFração 4 = $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$ e ^eFração 5 = $d_a < 1,0 \mu\text{m}$; DP = desvio padrão. FONTE: O autor, 2023.

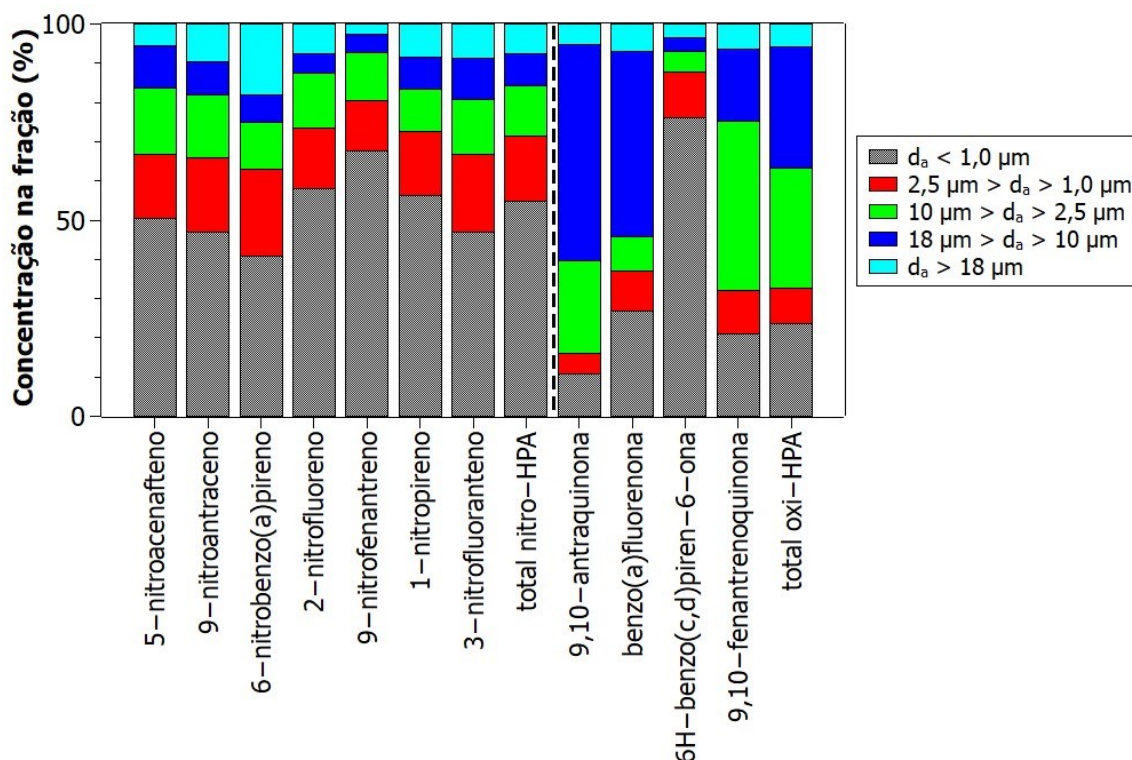
FIGURA 4.9 - Distribuição dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2019 a 2022, n = 44.



FONTE: O autor, 2023.

Na FIGURA 4.10 são apresentadas a distribuição (%) das concentrações médias dos nitro-HPA e oxi-HPA quantificadas em diferentes frações de MP. Nota-se que as maiores concentrações de nitro-HPA foram determinadas na fração 5: $d_a < 1,0 \mu\text{m}$ (FIGURA 4.10 e TABELA 4.12). Isto demonstra que, conforme já observado em outros trabalhos, a maioria desses compostos foi emitida durante processos de combustão ou gerados de maneira secundária a partir dos HPA, processos que geram principalmente MP fino.^{53,127} Por outro lado, os oxi-HPA encontram-se mais uniformemente distribuídos entre as frações, com o MP grosso representando mais de 80% do total, o que sugere que as emissões biogênicas foram as principais fontes desses compostos, os quais são determinados em várias espécies de plantas.¹²⁸ A exceção foi a 6H-benzo(c,d)piren-6-ona que foi determinada em maiores concentrações na fração de $d_a < 1,0 \mu\text{m}$, (fração 5; FIGURA 4.10 e TABELA 4.12). Esse comportamento é condizente com emissões pela queima de diesel, que é uma das potenciais fontes de emissões de 6H-benzo(c,d)piren-6-ona.¹²⁹ Embora as emissões biogênicas possam ter sido responsáveis pela maior fração de oxi-HPA no MP grosso, os processos de volatilização do MP fino e sorção desses compostos no MP grosso não podem ser descartados, assim como ocorreu para os HPA mais voláteis.¹³⁰

FIGURA 4.10 - Distribuição dos derivados nitrogenados (nitro-HPA) e oxigenados (oxi-HPA) de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2019 a 2022, n = 44.



FONTE: O autor, 2023.

4.8.4 Distribuição dos íons nas frações de material particulado

Na TABELA 4.13 são apresentadas as concentrações médias dos íons determinadas nas duas frações de MP coletado em São Carlos. Cabe destacar que, conforme já mencionado, a coleta para análise de íons foi realizada com sistema SFU, que fraciona o MP em duas frações. Ademais, os íons foram amostrados ao mesmo tempo, mas utilizando amostrador diferente, pois a deposição das partículas nos filtros das frações grossas coletadas com o MOUDI apresenta heterogeneidade (FIGURA 3.3) e, portanto, toda a área do filtro foi analisada.

Na FIGURA 4.11 são apresentadas as distribuições (%) das concentrações médias dos íons quantificados nas frações de MP. Nota-se que as

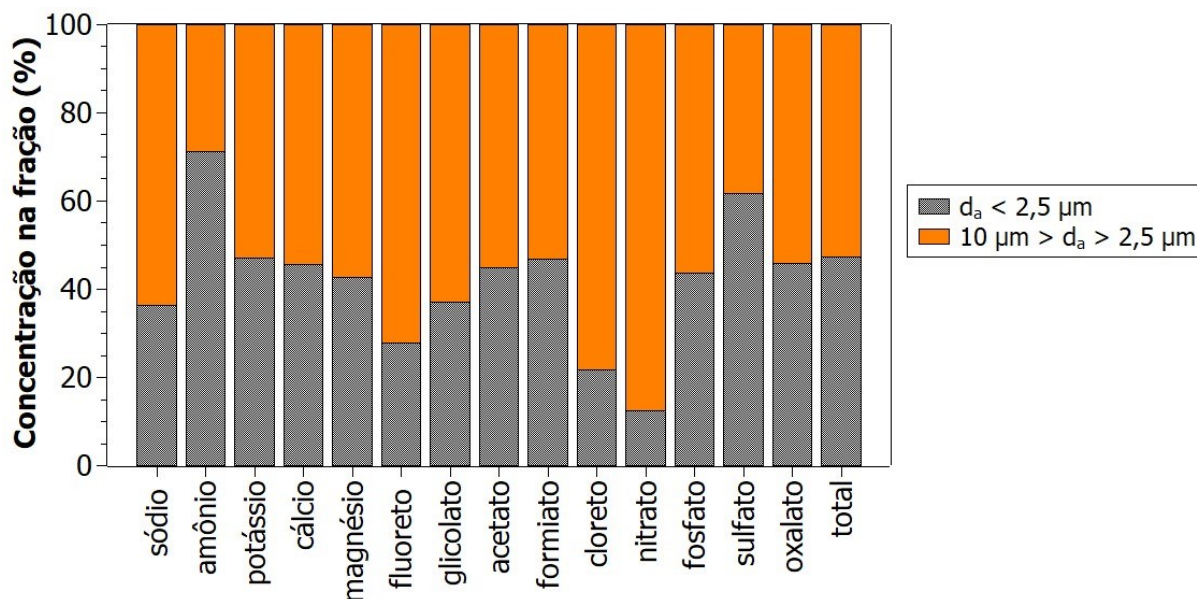
maiores concentrações de íons foram determinadas na fração grossa ($10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$).

TABELA 4.13 - Concentrações médias dos íons solúveis em água nas diferentes frações de material particulado coletadas em São Carlos de 2020 a 2021 durante 7 dias, n = 56.

Analitos	Média \pm DP (ng m^{-3})	
	MP grosso ^a	MP fino ^b
amônio	36,4 \pm 26,9	90,4 \pm 94,4
cálcio	27,9 \pm 34,9	23,4 \pm 33,1
magnésio	10,3 \pm 10,2	7,69 \pm 8,70
potássio	53,8 \pm 49,6	47,6 \pm 50,6
sódio	40,4 \pm 40,3	23,0 \pm 23,7
acetato	12,4 \pm 12,1	10,1 \pm 11,7
brometo	<LD	<LD
cloreto	15,6 \pm 23,2	4,35 \pm 5,75
fluoreto	3,52 \pm 3,98	1,35 \pm 3,23
formiato	10,0 \pm 7,62	8,83 \pm 6,08
glicolato	4,08 \pm 6,29	2,41 \pm 5,09
nitrito	145 \pm 118	20,7 \pm 14,6
oxalato	36,3 \pm 43,4	30,6 \pm 32,9
fosfato	14,7 \pm 12,7	11,4 \pm 12,5
sulfato	124 \pm 110	199 \pm 196
total	535 \pm 391	481 \pm 379

^aFração grossa = $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$ e ^bFração fina = $d_a < 2,5 \mu\text{m}$; ; DP = desvio padrão; <LD = valor menor que o limite de detecção. FONTE: O autor, 2023.

FIGURA 4.11 - Distribuição dos íons analisados em diferentes frações de material particulado fracionado por tamanho coletado em São Carlos de 2019 a 2022, n = 56.



FONTE: O autor, 2023.

4.9 Identificação das fontes de emissões de sacarídeos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados e íons em diferentes frações do material particulado

4.9.1 Sacarídeos

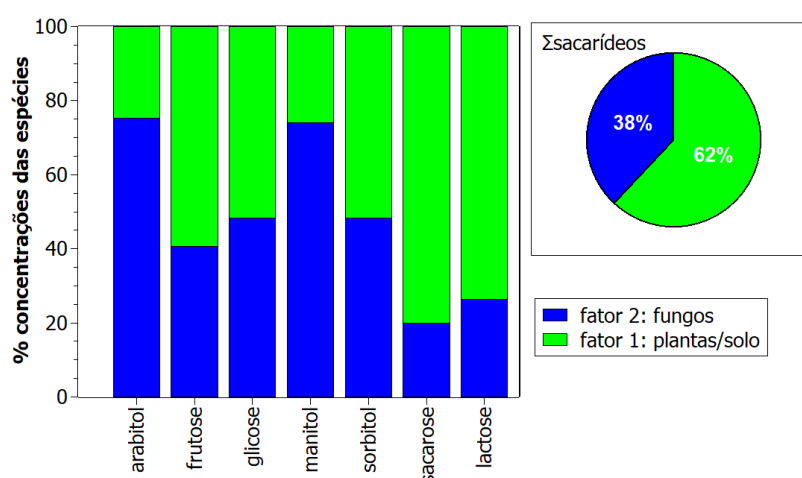
Os fatores obtidos no modelo PMF indicam que as principais fontes de emissões de sacarídeos nas diferentes frações de MP foram as emissões biogênicas por plantas, por micróbios do solo e por fungos, além da queima de biomassa (FIGURAS 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 e 4.16). Os fatores foram atribuídos considerando as contribuições de alguns açúcares marcadores para o fator, conforme será discutido.

Sacarose, frutose e glicose são marcadores comumente associados a bioaerossóis majoritariamente de fragmentos de plantas e pólen, mas também por matéria orgânica do solo.^{29,131} Uma provável origem da lactose são partículas biológicas e a ressuspensão do solo.^{29,131,132} Deste modo, fatores que apresentaram altas contribuições desses sacarídeos foram atribuídos a emissões biogênicas por plantas e micróbios do solo. Como pode ser observado na FIGURAS 4.12, 4.13 e

4.14, as emissões biogênicas por plantas/solo originaram 62% dos sacarídeos da fração 1 (MP com $d_a > 18 \mu\text{m}$), 49% dos sacarídeos da fração 2 (MP com $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$) e 30% dos sacarídeos da fração 3 (MP com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$).

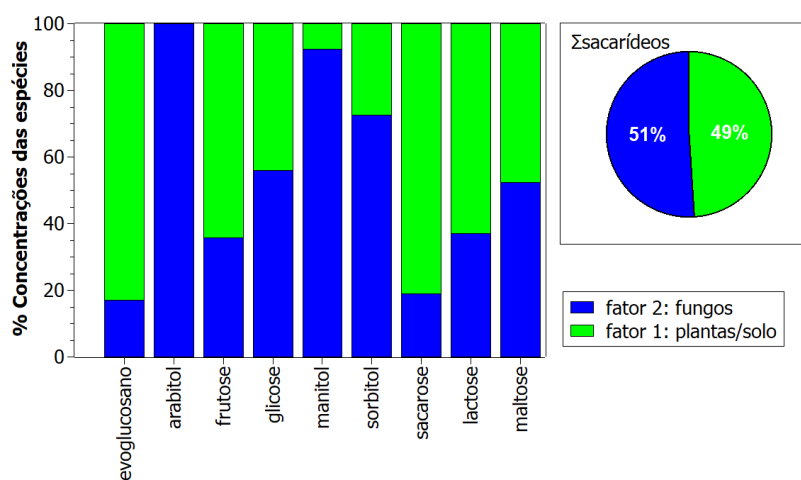
Os álcoois de açúcares: arabitol e manitol, são comumente associados aos bioaerossóis de esporos fúngicos.²⁹ Portanto, os fatores que apresentaram elevadas contribuições de arabitol e manitol foram atribuídos as emissões biogênicas sendo tipificada como predominantemente de origem fúngica. Como pode ser observado nas FIGURAS 4.12, 4.13 e 4.14, essa fonte de emissão originou 38% dos sacarídeos da fração 1 (MP com $d_a > 18 \mu\text{m}$), 51% dos sacarídeos da fração 2 (MP com $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$) e 45% dos sacarídeos da fração 3 (MP com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$).

FIGURA 4.12 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de sacarídeos na fração de material particulado com $d_a > 18 \mu\text{m}$.



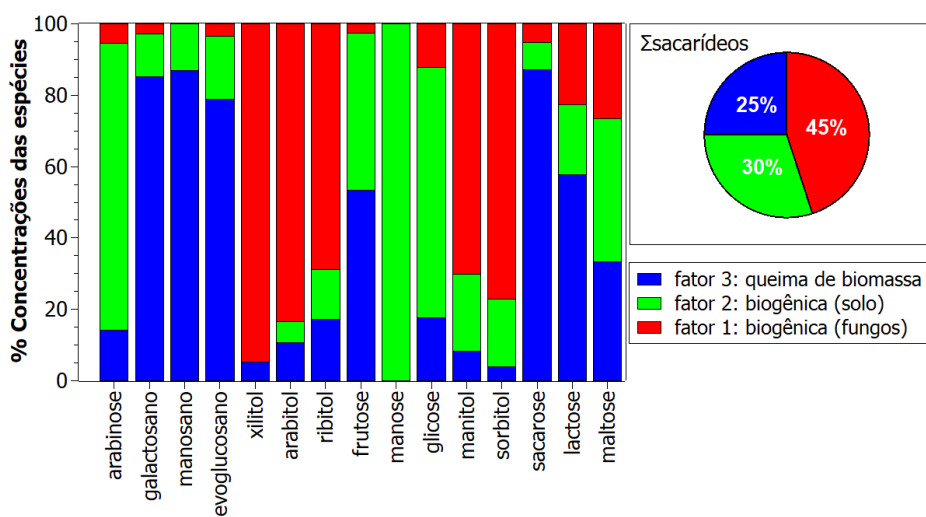
FONTE: O autor, 2023.

FIGURA 4.13 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de sacarídeos na fração de material particulado com $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$.



FONTE: O autor, 2023.

FIGURA 4.14 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de sacarídeos na fração de material particulado com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$.

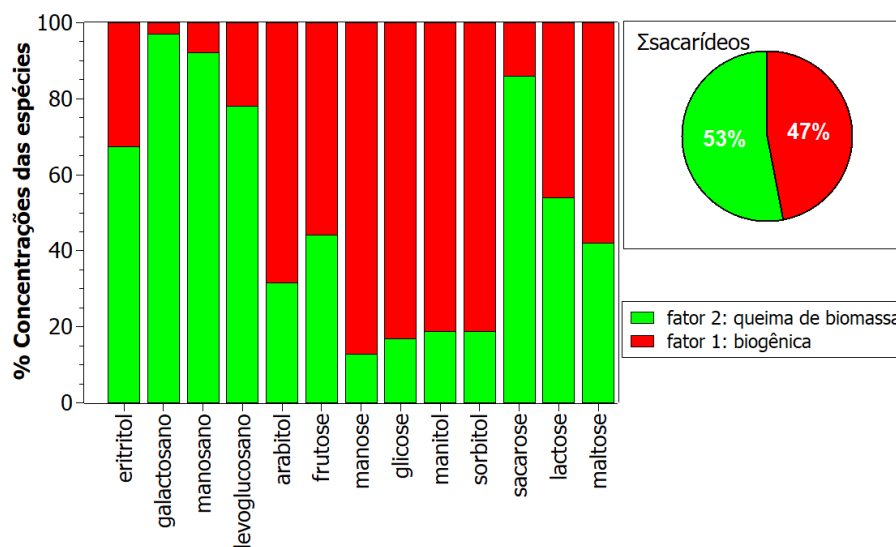


FONTE: O autor, 2023.

Nas frações mais finas de MP não foi possível distinguir o tipo de emissão biogênica, se de plantas, solo ou fungos. Portanto, os fatores que apresentaram elevadas contribuições de frutose, glicose, manitol e arabitol foram atribuídos a emissões biogênicas. Como pode ser observado nas FIGURAS 4.15

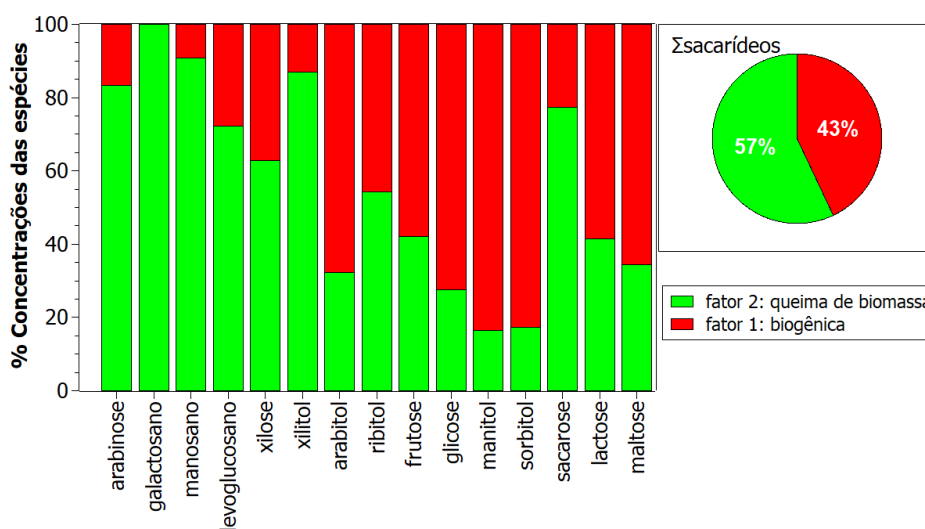
e 4.16 as emissões biogênicas originaram 47% dos sacarídeos da fração 4 (MP com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$) e 43% dos sacarídeos da fração 5 (MP com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$).

FIGURA 4.15 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoraçoão de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de sacarídeos na fração de material particulado com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$.



FONTE: O autor, 2023.

FIGURA 4.16 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoraçoão de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de sacarídeos na fração de material particulado com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$.



FONTE: O autor, 2023.

Já os anidroaçúcares: manosano, galactosano e levoglucosano, são comumente emitidos durante a queima de biomassa. Sacarose, embora seja emitida de maneira biogênica, também foi determinada em elevadas concentrações em amostras emitidas por queima de biomassa.^{20,29,32} Portanto, os fatores que apresentaram elevadas contribuições desses açúcares foram atribuídos às emissões por queima de biomassa. Como pode ser observado nas FIGURAS 4.14, 4.15 e 4.16, essas fontes de emissões originaram 25% dos sacarídeos da fração 3 (MP com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$), 53% dos sacarídeos da fração 4 (MP com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$) e 57% dos sacarídeos da fração 5 (MP com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$).

Nota-se na FIGURA 4.13 que o fator 1 atribuído às emissões biogênicas apresentou elevadas contribuições de levoglucosano, que conforme supracitado, é um marcador para queima de biomassa. Entretanto, alguns estudos têm relatado a presença desse anidroaçúcar no solo e em MP coletado próximo a estradas. Cabe destacar que, nestes casos, seus isômeros galactosano e manosano, não são detectados, o que também foi observado neste trabalho.²⁹ Portanto, é provável que o levoglucosano nesse fator tenha como origem o solo e não a queima de biomassa.

Em síntese, os resultados deste trabalho demonstram que no MP grosso as principais fontes de emissões de sacarídeos foram a biogênica (micróbios do solo, plantas e fungos). Já no MP fino, houve uma predominância de emissões por queima de biomassa. Estes resultados obtidos com a utilização do modelo PMF estão de acordo com a distribuição observada nas concentrações desses analitos conforme foi discutido na seção 4.8.2.

4.9.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados

Para as duas frações com maiores diâmetros aerodinâmicos: fração 1 (MP com $d_a > 18 \mu\text{m}$) e fração 2 (MP com $18 \mu\text{m} > d_a > 10 \mu\text{m}$) não foi possível realizar a identificação das fontes de emissões de HPA e derivados utilizando o

modelo PMF. Isto porque nessas frações foram quantificadas baixas concentrações destes analitos, ou seja, muitos deles apresentaram $S/N < 0,5$ e/ou mais que 50% das concentrações abaixo do LDM e, portanto, estes foram classificados na modelagem como *bad*.

Como pode ser observado nas FIGURAS 4.17, 4.18 e 4.19, os fatores obtidos no modelo PMF indicam que os HPA e derivados nas frações mais finas de MP foram emitidos pela queima de biomassa, por veículos e ou formados na atmosfera – fontes secundárias.

Os nitro-HPA e oxi-HPA são compostos que além de serem emitidos por fontes primárias podem ser gerados de maneira secundária em reações na atmosfera.^{53,126,128} Deste modo, fatores que apresentaram elevadas contribuições de nitro-HPA e oxi-HPA, mas sem uma contribuição expressiva de outros marcadores, foram atribuídos a origem secundária. Como pode ser observado nas FIGURAS 4.17, 4.18 e 4.19, o MP secundário contribuiu com 25% das concentrações de HPA e derivados na fração 3 (MP com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$), 13% na fração 4 (MP com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$) e 24% na fração 5 (MP com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$).

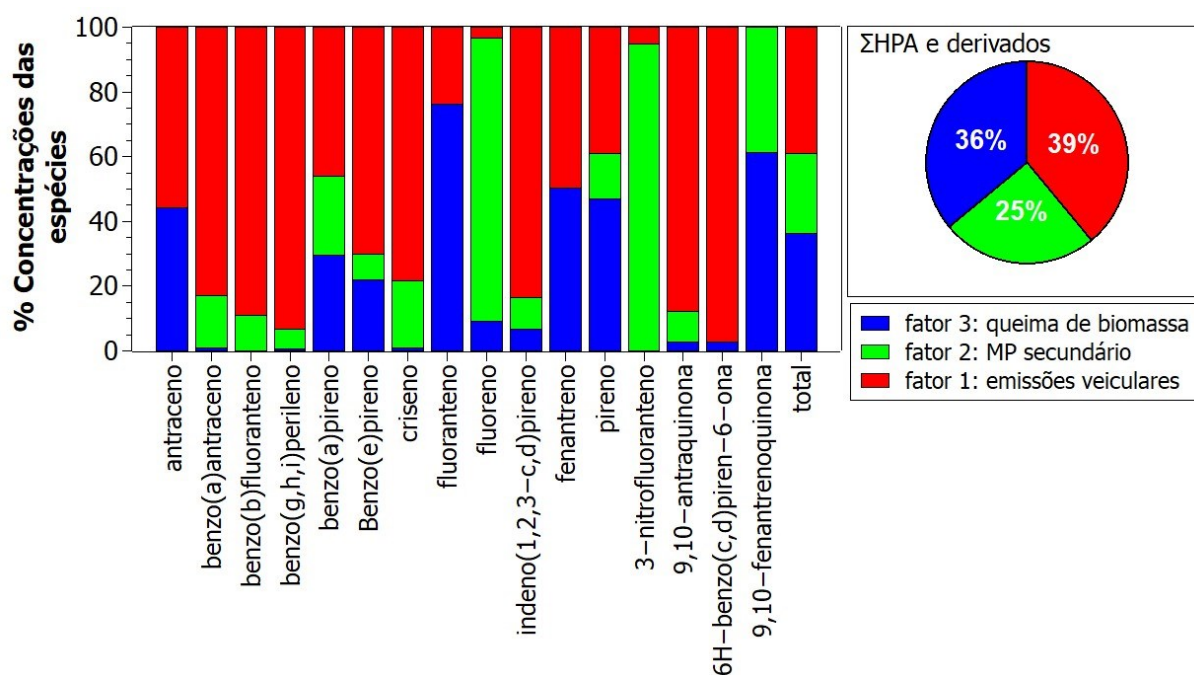
Fenantreno, fluoranteno, antraceno e pireno, em conjunto, são marcadores para emissões por queima de biomassa.^{133,134} Portanto, os fatores que apresentaram elevadas contribuições desses HPA foram atribuídos as emissões por queima de biomassa. Como pode ser observado nas FIGURAS 4.17, 4.18 e 4.19, esse tipo de emissão originou 36% dos HPA e derivados da fração 3 (MP com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$), 28% dos HPA e derivados da fração 4 (MP com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$) e 43% dos HPA e derivados da fração 5 (MP com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$).

Os compostos benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno, indeno(1,2,3-c,d)pireno, benzo(a)antraceno, criseno, e benzo(e)pireno, 1-nitropireno e 6H-benzo(c,d)piren-6-ona são comumente emitidos por veículos.^{49,65,95,128,129}

Portanto, como pode ser observado nas FIGURAS 4.17, 4.18 e 4.19, as emissões veiculares originaram 39% dos HPA e derivados da fração 3 (MP com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$) e 33% dos HPA e derivados da fração 5 (MP com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$).

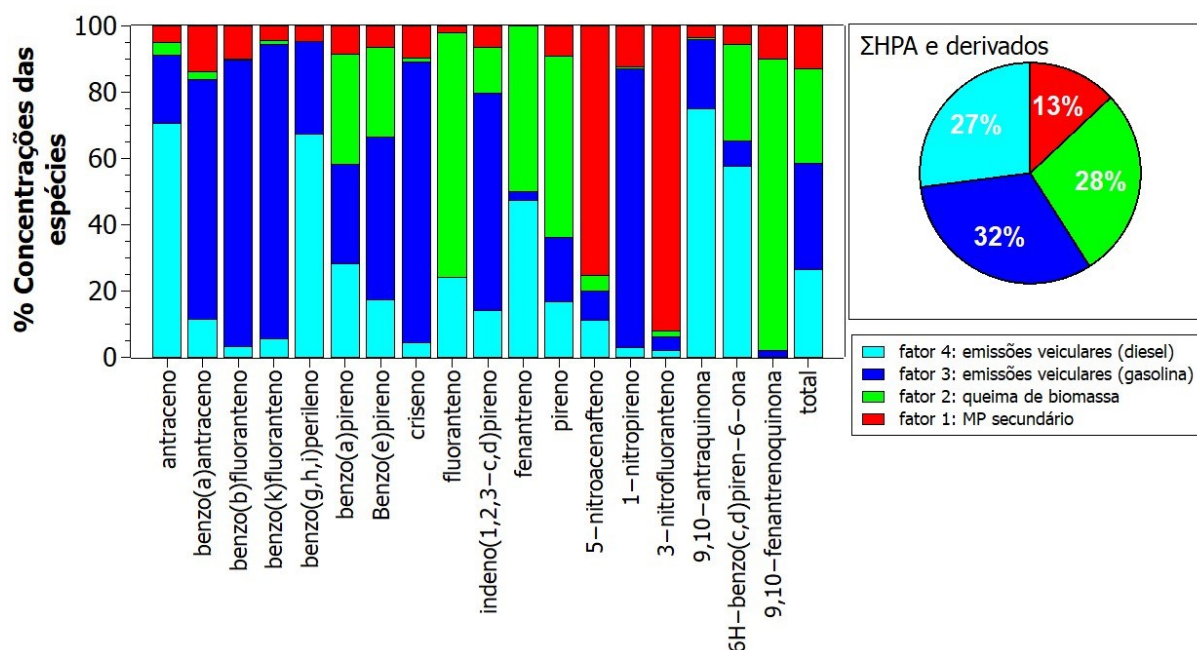
Veículos movidos a gasolina emitem principalmente os compostos benzo(b)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, indeno(1,2,3-c,d)pireno e 1-nitropireno.^{49,53,65,95} Enquanto criseno, benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)antraceno e 6H-benzo(c,d)piren-6-ona são emitidos principalmente por veículos à diesel.^{49,53,65,95,128,129} Deste modo, utilizando esses marcadores, foi possível distinguir na fração 4 (MP com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$) as emissões por veículos movidos a diesel das por veículos a gasolina. Nota-se na FIGURA 4.18 que as emissões por veículos movidos a gasolina originaram 32% dos HPA e derivados da fração 4 (MP com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$), enquanto as emissões por veículos movidos a diesel originaram 27% dos HPA e derivados determinados nessa mesma fração de MP.

FIGURA 4.17 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados na fração de material particulado com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$.



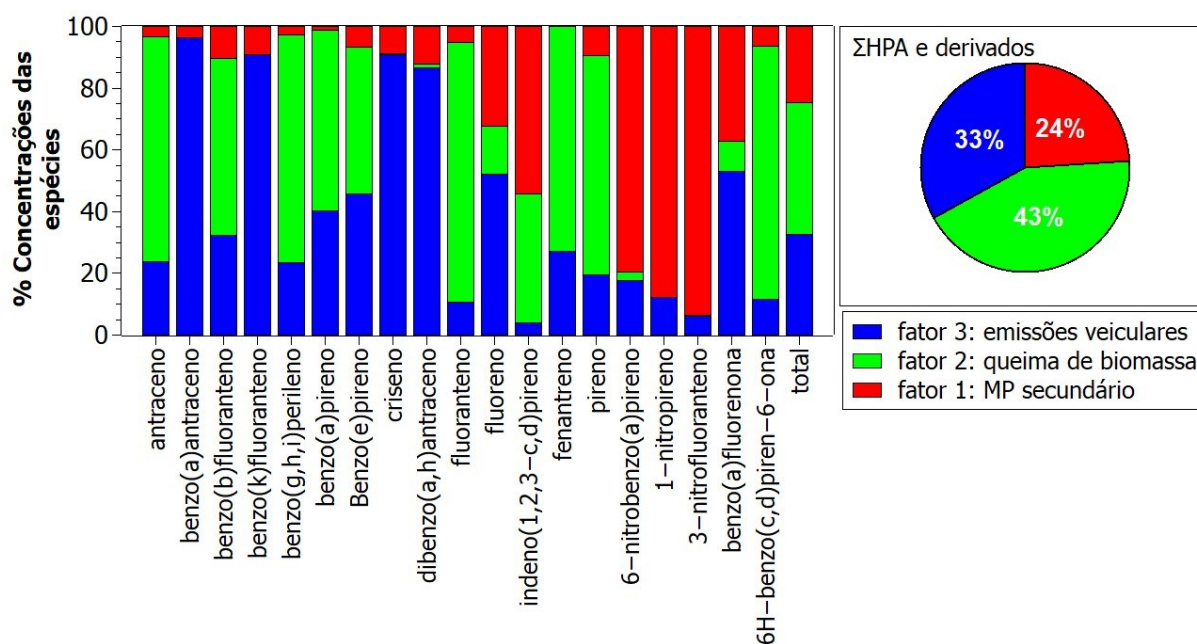
FONTE: O autor, 2023.

FIGURA 4.18 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados na fração de material particulado com $2,5 \mu\text{m} > d_a > 1,0 \mu\text{m}$.



FONTE: O autor, 2023.

FIGURA 4.19 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados na fração de material particulado com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$.



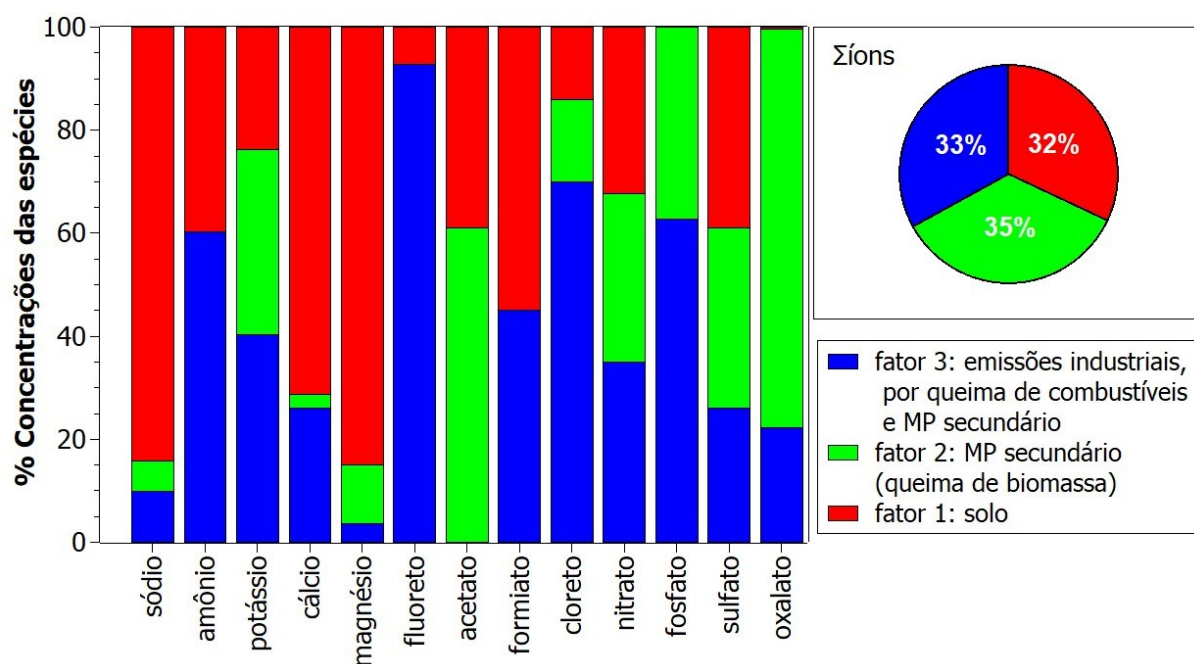
FONTE: O autor, 2023.

4.9.3 Íons solúveis em água

Os fatores obtidos no modelo PMF indicam que os íons nas frações de MP grosso e fino foram emitidos pela ressuspensão do solo, queima de biomassa, por veículos, processos industriais, ou formados na atmosfera – fontes secundárias (FIGURAS 4.20 e 4.21). Assim como para os açúcares, HPA e derivados, os fatores também foram atribuídos considerando as contribuições de alguns íons para o fator e que são utilizados como marcadores de fonte.

Na fração do MP grosso ($10 \mu\text{m} > d_a < 2,5 \mu\text{m}$), o fator 1 apresentou elevadas contribuições dos íons cálcio, sódio e magnésio. Esses íons são comumente determinados no MP grosso e em geral atribuídos à ressuspensão do solo.^{25,26,35} Deste modo, o fator 1 foi atribuído à ressuspensão do solo, que representou 32% das emissões de íons na fração de MP grosso (FIGURA 4.20). O fator 2 apresentou elevadas contribuições de oxalato e acetato, os quais podem ter origem secundária e em processos de queima de biomassa e de combustíveis em veículos.^{21,31,33,35,37-40} Devido a essas características, o fator 2 foi atribuído os aerossóis secundários formados a partir de processos de queima, sendo que esse fator representou 35% das emissões de íons na fração de MP grosso (FIGURA 4.20). Fluoreto, cloreto, fosfato e amônio contribuíram para o fator 3. No entanto, enquanto, os íons cloreto e fosfato são emitidos por veículos, os íons amônio são atribuídos a MP secundário, e o íon fluoreto, em geral, tem origem em emissões industriais, principalmente em indústrias cerâmicas.^{5,6,22,26,35-40} Desse modo o fator 3 foi atribuído à queima de combustíveis fósseis veiculares e industriais e ao MP secundário. Esse fator representou 33% das emissões de íons na fração de MP grosso (FIGURA 4.20).

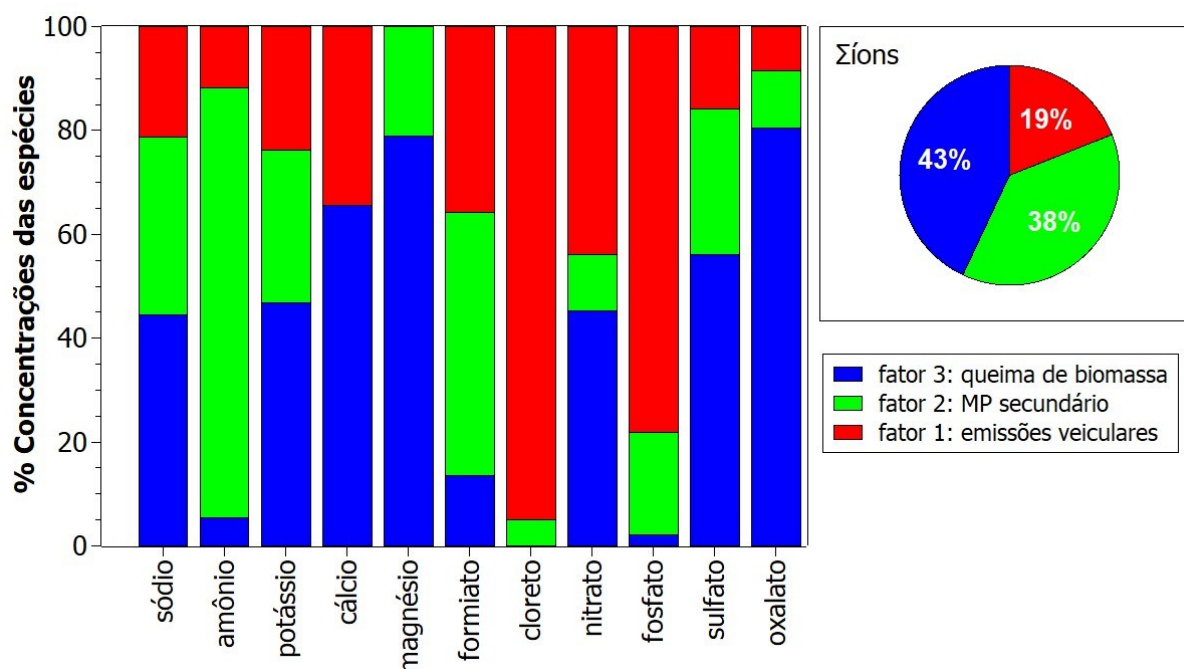
FIGURA 4.20 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de íons solúveis em água na fração de material particulado com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$.



FONTE: O autor, 2023.

Na fração do MP fino ($d_a < 2,5 \mu\text{m}$), o fator 1 apresentou elevadas contribuições de cloreto e fosfato, os quais são emitidos por veículos.^{5,6,22,26,35,36} Desse modo, o fator 1 foi atribuído às emissões veiculares e representou 19% das emissões de íons na fração de MP fino (FIGURA 4.21). O fator 2 apresentou elevadas contribuições de amônio e formiato, comumente associados ao MP secundário.^{25,37,38} Desse modo, o fator 2 foi atribuído ao MP de origem secundária e representou 38% dos íons na fração de MP fino (FIGURA 4.21). Já no fator 3 foram observadas elevadas contribuições de oxalato, magnésio, cálcio sulfato, nitrato e potássio. O íon oxalato pode ter origem secundária, assim como sulfato, e em processos de queima de biomassa e de combustíveis em veículos.^{21,31,33,37-40} Já o magnésio e o cálcio no MP fino tem origem na queima de biomassa, porém em menores concentrações que na fração de MP grosso.³⁵ Desse modo, o fator 3 foi atribuído à queima de biomassa e representou 43% das emissões de íons na fração de MP fino (FIGURA 4.21).

FIGURA 4.21 - *Fingerprints* dos fatores determinados no estudo de identificação das fontes pelo modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) e a contribuição de cada fator para a somatória das concentrações de íons solúveis em água na fração de material particulado com $d_a < 2,5 \mu\text{m}$.



FONTE: O autor, 2023.

4.10 Avaliação do impacto na saúde

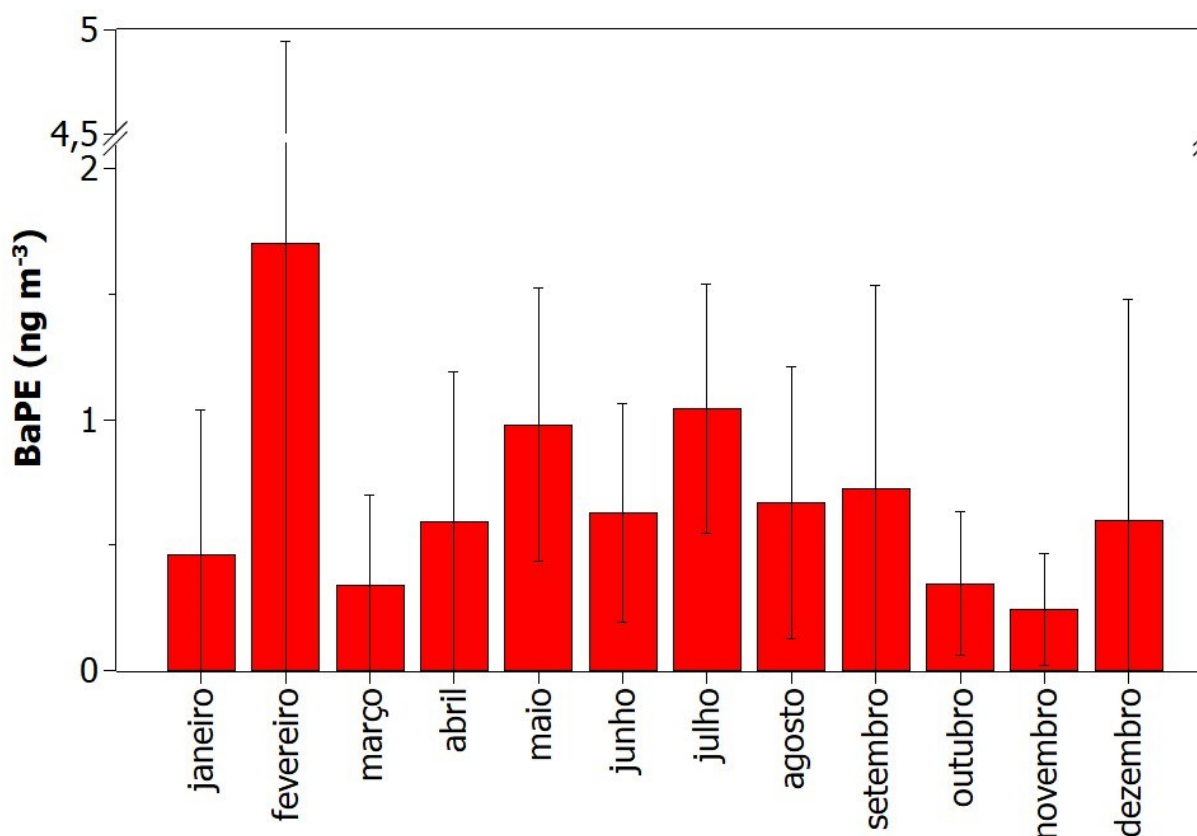
4.10.1 Benzo[a]pireno equivalente

Os índices de BaPE foram calculados utilizando a EQUAÇÃO 3.6.^{55,56} O índice BaPE médio foi igual a $0,67 \pm 0,92$, sendo que as médias mensais dos índices BaPE, calculadas para cada mês e considerando os dados dos anos de 2015 a 2022, variaram de $0,24 \pm 0,23$ no mês de novembro, a $1,7 \pm 3,2$ no mês de fevereiro (FIGURA 4.22). Embora o maior valor médio tenha sido observado em um mês de chuvas, a mediana dos valores de BaPE foi significativamente maior (teste de Mann-Whitney; 95% de confiança) no período seco ($0,66 \pm 0,59$) que no período chuvoso ($0,24 \pm 1,2$). Isto demonstra que há maior exposição aos HPA carcinogênicos no período seco, conforme já havia sido observado em estudos anteriores na região.^{20,57} Cabe destacar que o maior valor de BaPE (8,6) foi

determinado em uma amostra coletada entre os dias 11 e 18 de fevereiro de 2020, o que acarretou no maior valor médio e na ausência de diferença estatisticamente significativa.

Já o risco de câncer de pulmão ao longo da vida foi calculado utilizando a EQUAÇÃO 3.7, e o valor médio para 100.000 pessoas ao longo da vida foi igual a $1,2 \pm 2,5$.

FIGURA 4.22 - Médias mensais do índice benzo[a]pireno equivalente (BaPE; ng m^{-3}) para as amostras de material particulado coletadas em São Carlos entre 2015 e 2022. O gráfico de barras mostra as médias do índice BaPE e o desvio padrão.



FONTE: O autor, 2023.

Para melhor avaliar os impactos na saúde da população de São Carlos devido à exposição ao MP, e não apenas os HPA, foi realizado um estudo de avaliação de impacto na saúde devido a exposição ao $\text{MP}_{2,5}$.

4.10.2 Avaliação do impacto na saúde da população de São Carlos

O impacto da poluição do ar na saúde da população de São Carlos foi avaliado por meio de um estudo em que foram utilizados dados de concentração de MP e de saúde dos anos de 2014 a 2018.

A concentração média de MP₁₀ nesse período foi igual a $24,6 \pm 13,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (n = 648). As concentrações de MP_{2,5} foram calculadas a partir das concentrações de MP₁₀ ($\text{MP}_{2,5} = 0,54 \text{ MP}_{10}$), sendo estimada uma concentração média anual de MP_{2,5} igual a $13,3 \pm 7,27 \mu\text{g m}^{-3}$. Para a estimativa do MP_{2,5} utilizou-se uma fração da literatura que é condizente com os nossos dados ($0,59 \pm 0,07 \mu\text{g m}^{-3}$).⁷⁵

O cálculo da incidência de mortes por 100.000 habitantes levou em consideração o número médio anual de mortes por causas internas de indivíduos com 30 anos ou mais (709), e a população estimada para essa faixa etária em São Carlos em 2015 (136.804 habitantes).^{104,105} De 2014 a 2018 foi registrada uma incidência média anual de 518 mortes por 100.000 habitantes. Utilizando o *software* AirQ+, foi possível estimar que 35 (IC: 23-45) dessas mortes por 100.000 habitantes poderiam ser evitadas anualmente se a concentração média anual de MP_{2,5} atendesse ao padrão de qualidade atualmente recomendado pela OMS (concentração média anual de MP_{2,5} inferior a $5 \mu\text{g m}^{-3}$), ou 14 (IC: 9-18) mortes seriam evitadas se a concentração média anual de MP_{2,5} atendesse ao padrão de qualidade recomendado à época pela OMS (concentração média anual de MP_{2,5} inferior a $10 \mu\text{g m}^{-3}$). Estes resultados demonstram que ao menos 3% das mortes anuais por causas internas de indivíduos com 30 anos ou mais poderiam ser evitadas com a melhoria da qualidade do ar para os padrões recomendados pela OMS.

Uma estimativa do número de mortes de adultos (25 anos ou mais) por câncer de traqueia, brônquios e pulmão que podem ser atribuídas a exposição a poluição por MP_{2,5} também foi realizada. O cálculo da incidência de mortes por 100.000 habitantes considerou o número médio anual de mortes de adultos

causadas por esse tipo de câncer (22) e a população estimada em 2015 para essa faixa etária na cidade de São Carlos em 2015 (157.262).^{104,105} No período de 2014 a 2018, houve uma incidência média anual por 100.000 habitantes de 14 mortes de adultos por câncer de traqueia, brônquios e pulmão em São Carlos.^{104,105} Destas mortes, 2 (IC: 1-3) podem ser atribuídas a poluição por MP_{2,5}. No período de 2014 a 2018, em São Carlos o número médio anual de mortes de adultos (25 ou mais anos) por doença pulmonar obstrutiva crônica foi igual a 8 mortes, o que totaliza uma incidência de 5 mortes por 100.000 habitantes com essa faixa etária, sendo que 1 (IC: 0-2) dessas mortes pode ser atribuída a poluição por MP_{2,5}.^{104,105}

Também foi realizado um estudo com as concentrações de MP_{2,5} quantificadas de 2020 a 2022, de modo a comparar com os dados de 2014 a 2018 e verificar se ocorreram mudanças significativas no impacto na saúde causado por esse tipo de poluição. Entre 2020 e 2022 a concentração média anual de MP_{2,5} foi igual a $9,75 \pm 6,66 \mu\text{g m}^{-3}$. Em todos os cálculos foram utilizados números da população estimada de São Carlos no ano de 2022.¹⁰⁵ Com esses dados, foi possível estimar que 25 (IC: 17-33) mortes por 100.000 habitantes (com 30 anos ou mais) poderiam ser evitadas anualmente se a concentração média anual de MP_{2,5} atendesse ao padrão de qualidade atualmente recomendado pela OMS (concentração média anual de MP_{2,5} inferior a $5 \mu\text{g m}^{-3}$). Das 6 mortes por 100.000 habitantes (25 anos ou mais) anualmente causadas por câncer de traqueia, brônquios e pulmão, 1 (IC: 0-1) pôde ser atribuída à poluição por MP_{2,5}. Das 5 mortes por 100.000 habitantes (25 anos ou mais) anualmente causadas por doença pulmonar obstrutiva crônica, 1 (IC: 0-2) pôde ser atribuída à poluição por MP_{2,5}.

Nota-se que embora os valores estimados no período de 2020 a 2022 tenham sido menores que àqueles para o período de 2014 a 2018 e de 2019 a 2020, não ocorreram alterações significativas nas mortes atribuíveis a poluição por MP_{2,5}, pois todos os valores estão dentro intervalo de confiança calculado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As concentrações de MP_{10} em São Carlos apresentaram comportamento sazonal de maneira semelhante ao observado em estudos anteriores. No período de 2015 a 2018 e 2020 a 2022, as concentrações de MP_{10} foram maiores no período seco (abril-setembro) que no período chuvoso (janeiro-março e outubro-dezembro). Parte desse aumento nas concentrações durante o período seco foi devido aos menores valores de umidade relativa do ar e de precipitação, condição que favorece a ressuspensão do solo e diminui a deposição úmida do MP. Nesse período, em todos os anos estudados, também foram registrados os maiores números de focos de incêndio no estado de São Paulo. Isso implica em um aumento considerável nas emissões de MP no período seco devido à queima de biomassa, o que também contribuiu para que maiores concentrações de MP fossem determinadas.

Considerando somente os dias em que foram realizadas as amostragens não foram observadas mudanças estatisticamente significativas nas $PP_{acum.}$, $UR_{méd.}$ e $T_{méd.}$, entretanto, as $VV_{méd.}$ foram significativamente maiores em 2015 e menores em 2022 que nos demais anos de estudo. Em sua maioria, os ventos foram de baixa velocidade ($< 6 \text{ m s}^{-1}$) e das direções sudeste e noroeste. Essas velocidades mais baixas acarretam menores dispersões do MP. As $PP_{acum.}$ e as $UR_{méd.}$ apresentaram correlação negativa com a maioria dos analitos, devido à maior deposição úmida e à menor ressuspensão do solo em dias com maiores $PP_{acum.}$ e $UR_{méd.}$. A $VV_{méd.}$ apresentou correlação negativa com as concentrações de HPA e oxi-HPA, a qual está relacionada a maior dispersão desses analitos em condições de $VV_{méd.}$ maiores e aos indícios de emissões de HPA por fontes próximas ao local de amostragem ($BaP/(BaP+BeP)$). Contudo, a $VV_{méd.}$ apresentou correlação positiva com as concentrações de íons, provavelmente devido ao aumento da ressuspensão do solo que superam as dispersões destes analitos em períodos com maiores velocidades do vento.

Em 5 amostras coletadas entre 2015 e 2022 as concentrações de MP_{10} determinadas foram superiores ao limite máximo atualmente estabelecido pela OMS para a concentração média em 24 h. Já as concentrações de $MP_{2,5}$ não atenderam ao padrão de qualidade atualmente recomendado pela OMS (24 h) em 10 amostras coletadas entre 2020 e 2022. Os limites médios anuais estabelecidos pela OMS para as concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ também foram excedidos. Contudo, não foram verificados excedentes nas concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ em relação aos limites estabelecidos nas legislações estadual e/ou nacional, que são mais permissivas. As amostras com valores superiores aos limites estabelecidos pela OMS foram coletadas no período seco, exceto 1 delas que foi coletada em outubro. Portanto, cabe destacar que a legislação estadual, assim como a brasileira (orientada pela legislação do estado São Paulo) encontram-se defasadas em relação aos padrões internacionais. Isto pode transmitir uma falsa impressão de que as condições do ar são adequadas.

Houve tendência de aumento nas concentrações de sacarídeos ao longo dos anos estudados, e as concentrações desses analitos foram maiores no período seco. Esse comportamento é explicado pelo aumento de emissões por queima de biomassa e os dados meteorológicos. As concentrações de anidroaçúcares foram maiores no período seco e as razões entre eles indicam que a queima de madeira e de plantas herbáceas são provavelmente os principais tipos de biomassa queimada. Quando analisado o MP fracionado por tamanho, as concentrações de sacarídeos foram maiores no MP com $10 \mu\text{m} > d_a > 2,5 \mu\text{m}$ e com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$. Na primeira, foram determinados os sacarídeos de origem biogênica: glicose, frutose, manitol e arabitol. Esse tipo de emissão foi maior no período chuvoso. Na fração de MP com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$ houve um predomínio de emissões de sacarídeos por queima de biomassa, dentre eles os anidrossacarídeos.

Tendência de aumento também foi observada nas concentrações de HPA e nitro-HPA, as quais foram relacionadas aos aumentos das emissões por queima de biomassa e não apresentaram relações com as emissões veiculares.

Houve diferenças sazonais nas concentrações de HPA e oxi-HPA, que foram maiores no período seco que no chuvoso, enquanto não foram observadas tendências sazonais nas concentrações de nitro-HPA. Comportamento que está relacionado as maiores emissões por queima de biomassa no período seco. De fato, as razões de diagnósticos indicam a queima de biomassa e as emissões petrogênicas como principais fontes de emissões de HPA. As maiores concentrações de HPA e nitro-HPA foram determinadas na fração de MP com $d_a < 1,0 \mu\text{m}$, sendo que 43% desses compostos foram emitidos durante a queima de biomassa segundo resultados do modelo PMF, portanto, esta também foi a principal fonte de HPA para o MP de São Carlos. As maiores concentrações de oxi-HPA foram determinadas no MP grosso com possível origem biogênica. Contudo, de acordo com o modelo PMF, no MP fino, os oxi-HPA tiveram origem secundária, na queima de biomassa e nas emissões veiculares.

As concentrações de íons corresponderam de 1,6 a 48% da massa total de MP_{10} . Houve uma tendencia de queda nas concentrações desses analitos durante o período amostral, os quais também foram maiores no período seco. De acordo com o modelo PMF, as principais fontes de íons foram a queima de biomassa, e as emissões veiculares e industriais, além de aerossol de origem secundária. As razões entre $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ indicam que não houve predominância entre as emissões veiculares ou estacionárias. As razões entre Na^+/Cl^- sugerem que emissões por sprays marinhos provavelmente não são a fonte predominante desses íons, porém essas razões podem ter sido influenciadas por uma fonte local de Na^+ ou a volatilização do Cl^- da fase aerossol.

Quando considerados todos os analitos no modelo PMF, foi verificado que as principais fontes de emissões de MP_{10} foram a ressuspensão do solo (28%), emissões biogênicas (27%), emissões por queima de biomassa (27%), e emissões por queima de combustíveis fosseis em conjunto com MP de origem secundária (18%).

Estas partículas impactaram negativamente a população de São Carlos, com os maiores danos observados no período seco, conforme esperado. Dentre os danos à saúde, foi determinado um valor médio de risco de câncer de pulmão por 100.000 pessoas ao longo da vida igual a $1,2 \pm 2,5$ devido à exposição aos HPA. Dados do estudo epidemiológico demonstraram que ao menos 3% das mortes que ocorreram em São Carlos são atribuíveis a poluição por $MP_{2,5}$, e que embora legislações mais restritivas em relação à qualidade do ar tenham sido implementadas, não ocorreram alterações significativas nas mortes atribuíveis a este poluente quando comparados os períodos de 2020 a 2022 e 2014 a 2018.

Os resultados aqui apresentados demonstram que a queima de biomassa ainda é uma das principais fontes de poluição atmosférica em São Carlos, portanto, precisa ser objeto de políticas públicas mais eficazes. Ademais, fornecem informações sobre a importância da redução da poluição atmosférica e podem amparar ações futuras para melhorar a qualidade do ar na cidade estudada e em outras com características similares.

6 REFERÊNCIAS

1. MONKS, P. S. “Chemistry of the Atmosphere.” IN: Principles of Environmental Chemistry. HARRISON, R. M. (Ed.). Cambridge, UK, RSC Publishing, 2007. p. 8–79.
2. MOZETO, A. A. “Química Atmosférica: A Química Sobre Nossas Cabeças.” Cad. Temáticos Química Nov. na Esc., : 41, 2001.
3. DALY, A.; & ZANNETTI, P. “An Introduction to Air Pollution – Definitions , Classifications , and History.” IN: AMBIENT AIR POLLUTION. ZANNETTI, P.; AL-AJMI, D.; & AL-RASHIED, S. (Eds.). The Arab School for Science and Technology and The EnviroComp Institute, 2007. p. 1–14.
4. CANÇADO, J. E. D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L. A. A.; ARBEX, M. A.; SALDIVA, P. H. N.; & SANTOS, U. de P. “Repercussões Clínicas Da Exposição à Poluição Atmosférica.” J Bras Pneumol, 32 (Supl 1): 5, 2006.
5. ABDILLAH, S. F. I.; & WANG, Y. F. “Ambient Ultrafine Particle (PM0.1): Sources, Characteristics, Measurements and Exposure Implications on Human Health.” Environ. Res., 218 (200): 115061, 2023.
6. BAIRD, C.; & CANN, M. Química Ambiental., 4a ed. Porto Alegre, Bookman, 2011.
7. SANT’ANNA, A.; ALENCAR, A.; PINHEIRO, B.; ARAÚJO, C.; VORMITTAG, E.; WICHER, H.; BORGES, K.; FARIA, M.; ANDRADE, M. D. F.; PORTO, P.; ARTAXO, P.; ROCHA, R.; ESTURBA, T.; & DE SIMONI, W. F. The State of Air Quality in Brazil. São Paulo, Brazil, 2021.
8. WHO. Ambient (outdoor) air pollution [https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed Jul 19, 2022).
9. G1. Incêndio de grandes proporções em Itirapina atinge Estação Experimental Ecológica <https://g1.globo.com/sp/sao-carlos-regiao/noticia/2021/08/16/fotos-incendio-de-grandes-proporcoes-em-itirapina-atinge-estacao-experimental-ecologica.ghtml> (accessed Jul 12, 2023).
10. COLBECK, I.; & LAZARIDIS, M. “Aerosols and Environmental Pollution.” Naturwissenschaften, 97 (2): 117, 2010.
11. WU, T.; & BOOR, B. E. “Urban Aerosol Size Distributions: A Global Perspective.” Atmos. Chem. Phys., 21 (11): 8883, 2021.
12. SEINFELD, J. H.; & PANDIS, S. N. “Atmospheric Trace Constituents.” IN: Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate

- Change. New Jersey, John Wiley & Sons, 2006. p. 21–74.
13. CASSEE, F. R.; HÉROUX, M. E.; GERLOFS-NIJLAND, M. E.; & KELLY, F. J. “Particulate Matter beyond Mass: Recent Health Evidence on the Role of Fractions, Chemical Constituents and Sources of Emission.” *Inhal. Toxicol.*, 25 (14): 802, 2013.
 14. MATTI MARICQ, M. “Chemical Characterization of Particulate Emissions from Diesel Engines: A Review.” *J. Aerosol Sci.*, 38 (11): 1079, 2007.
 15. BESSAGNET, B.; ALLEMAND, N.; PUTAUD, J. P.; COUVIDAT, F.; ANDRÉ, J. M.; SIMPSON, D.; PISONI, E.; MURPHY, B. N.; & THUNIS, P. “Emissions of Carbonaceous Particulate Matter and Ultrafine Particles from Vehicles—A Scientific Review in a Cross-Cutting Context of Air Pollution and Climate Change.” *Appl. Sci.*, 12 (7)2022.
 16. MOHAMMED, M. K.; BALLA, H. H.; AL-DULAIMI, Z. M. H.; KAREEM, Z. S.; & AL-ZUHAIRY, M. S. “Effect of Ethanol-Gasoline Blends on SI Engine Performance and Emissions.” *Case Stud. Therm. Eng.*, 25 (May 2020): 100891, 2021.
 17. COSTAGLIOLA, M. A.; DE SIMIO, L.; IANNACCONE, S.; & PRATI, M. V. “Combustion Efficiency and Engine out Emissions of a S.I. Engine Fueled with Alcohol/Gasoline Blends.” *Appl. Energy*, 111: 1162, 2013.
 18. MENDIBURU, A. Z.; LAUERMANN, C. H.; HAYASHI, T. C.; MARIÑOS, D. J.; RODRIGUES DA COSTA, R. B.; CORONADO, C. J. R.; ROBERTS, J. J.; & DE CARVALHO, J. A. “Ethanol as a Renewable Biofuel: Combustion Characteristics and Application in Engines.” *Energy*, 2572022.
 19. GHADIKOLAEI, M. A. “Effect of Alcohol Blend and Fumigation on Regulated and Unregulated Emissions of IC Engines - A Review.” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 57: 1440, 2016.
 20. 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.” *Atmos. Res.*, 169: 271, 2016.
 21. SCARAMBONI, C.; URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; NOGUEIRA, R. F. P.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G.; & CAMPOS, M. L. A. M. “Total Sugars in Atmospheric Aerosols: An Alternative Tracer for Biomass Burning.” *Atmos. Environ.*, 100: 185, 2015.
 22. DAHARI, N.; MUDA, K.; LATIF, M. T.; & HUSSEIN, N. “Studies of Atmospheric PM_{2.5} and Its Inorganic Water Soluble Ions and Trace Elements around Southeast Asia: A Review.” *Asia-Pacific J. Atmos. Sci.*, 57 (2): 361, 2021.

23. 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 Qual. Atmos. Heal.*, 8 (3): 243, 2015.
24. FUZZI, S.; BALTENSPERGER, U.; CARSLAW, K.; DECESARI, S.; DENIER VAN DER GON, H.; FACCHINI, M. C.; FOWLER, D.; KOREN, I.; LANGFORD, B.; LOHMANN, U.; NEMITZ, E.; PANDIS, S.; RIIPINEN, I.; RUDICH, Y.; SCHAAP, M.; SLOWIK, J. G.; SPRACKLEN, D. V.; VIGNATI, E.; WILD, M.; WILLIAMS, M.; & GILARDONI, S. "Particulate Matter, Air Quality and Climate: Lessons Learned and Future Needs." *Atmos. Chem. Phys.*, 15 (14): 8217, 2015.
25. BEHERA, S. N.; SHARMA, M.; ANEJA, V. P.; & BALASUBRAMANIAN, R. "Ammonia in the Atmosphere: A Review on Emission Sources, Atmospheric Chemistry and Deposition on Terrestrial Bodies." *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20 (11): 8092, 2013.
26. YADAV, S.; TRIPATHI, S. N.; & RUPAKHETI, M. "Current Status of Source Apportionment of Ambient Aerosols in India." *Atmos. Environ.*, 274 (August 2021): 118987, 2022.
27. RAJPUT, J. S.; & TRIVEDI, M. K. "Determination and Assessment of Elemental Concentration in the Atmospheric Particulate Matter: A Comprehensive Review." *Environ. Monit. Assess.*, 194 (4)2022.
28. ALI, M. U.; LIU, G.; YOUSAF, B.; ULLAH, H.; ABBAS, Q.; & MUNIR, M. A. M. A Systematic Review on Global Pollution Status of Particulate Matter-Associated Potential Toxic Elements and Health Perspectives in Urban Environment. Springer Netherlands, 2019. Vol. 41.
29. MARYNOWSKI, L.; & SIMONEIT, B. R. T. "Saccharides in Atmospheric Particulate and Sedimentary Organic Matter: Status Overview and Future Perspectives." *Chemosphere*, 288 (P1): 132376, 2022.
30. VINCENTI, B.; PARIS, E.; CARNEVALE, M.; PALMA, A.; GUERRIERO, E.; BORELLO, D.; PAOLINI, V.; & GALLUCCI, F. "Saccharides as Particulate Matter Tracers of Biomass Burning: A Review." *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 19 (7)2022.
31. URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; CAETANO-SILVA, L.; QUEIROZ, M. E. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; HELD, G.; & CAMPOS, M. L. A. M. "Use of Levoglucosan, Potassium, and Water-Soluble Organic Carbon to Characterize the Origins of Biomass-Burning Aerosols." *Atmos. Environ.*, 61: 562, 2012.
32. BHATTARAI, H.; SAIKAWA, E.; WAN, X.; ZHU, H.; RAM, K.; GAO, S.; KANG, S.; ZHANG, Q.; ZHANG, Y.; WU, G.; WANG, X.; KAWAMURA, K.; FU, P.; & CONG, Z. "Levoglucosan as a Tracer of Biomass Burning: Recent Progress and Perspectives." *Atmos. Res.*, 220

- (September 2018): 20, 2019.
33. URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; QUEIROZ, M. E. C.; & CAMPOS, M. L. A. M. "Sugar Markers in Aerosol Particles from an Agro-Industrial Region in Brazil." *Atmos. Environ.*, 90 (2014): 106, 2014.
 34. RAMLI, N. A.; MD YUSOF, N. F. F.; SHITH, S.; & SUROTO, A. "Chemical and Biological Compositions Associated with Ambient Respirable Particulate Matter: A Review." *Water. Air. Soil Pollut.*, 231 (3)2020.
 35. ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; & DA ROCHA, G. O. "Influence of Sugar Cane Burning on Aerosol Soluble Ion Composition in Southeastern Brazil." *Atmos. Environ.*, 38 (30): 5025, 2004.
 36. ZHANG, R.; WANG, G.; GUO, S.; ZAMORA, M. L.; YING, Q.; LIN, Y.; WANG, W.; HU, M.; & WANG, Y. "Formation of Urban Fine Particulate Matter." *Chem. Rev.*, 115 (10): 3803, 2015.
 37. HALLQUIST, M.; WENGER, J. C.; BALTENSBERGER, U.; RUDICH, Y.; SIMPSON, D.; CLAEYS, M.; DOMMEN, J.; DONAHUE, N. M.; GEORGE, C.; GOLDSTEIN, A. H.; HAMILTON, J. F.; HERRMANN, H.; HOFFMANN, T.; IINUMA, Y.; JANG, M.; JENKIN, M. E.; JIMENEZ, J. L.; KIENDLER-SCHARR, A.; MAENHAUT, W.; MCFIGGANS, G.; MENDEL, T. F.; MONOD, A.; PRÉVÔT, A. S. H.; SEINFELD, J. H.; SURRATT, J. D.; SZMIGIELSKI, R.; & WILDT, J. "The Formation, Properties and Impact of Secondary Organic Aerosol: Current and Emerging Issues." *Atmos. Chem. Phys.*, 9 (14): 5155, 2009.
 38. MELLOUKI, A.; WALLINGTON, T. J.; & CHEN, J. "Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds: Impacts on Air Quality and Climate." *Chem. Rev.*, 115 (10): 3984, 2015.
 39. DE SOUZA, S. R.; & DE CARVALHO, L. R. F. "Origem e Implicações Dos Ácidos Carboxílicos Na Atmosfera." *Quim. Nova*, 24 (1): 60, 2001.
 40. DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; & CARDOSO, A. A. "Sources of Atmospheric Acidity in an Agricultural-Industrial Region of São Paulo State, Brazil." *J. Geophys. Res. Atmos.*, 108 (7): 1, 2003.
 41. NOWAKOWSKI, M.; RYKOWSKA, I.; WOLSKI, R.; & ANDRZEJEWSKI, P. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Derivatives (O-PAHs, N-PAHs, OH-PAHs): Determination in Suspended Particulate Matter (SPM) – a Review." *Environ. Process.*, 9 (1)2022.
 42. MOHAMMADI, M. J.; GOUDARZI, G.; FOULADI DEHAGHI, B.; ZAREA, K.; HORMATI, M.; TAHERIAN, M.; & KIANI, F. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Effects on the Occurrence of Chronic

- Obstructive Pulmonary Disease (COPD): A Review.” *Jundishapur J. Chronic Dis. Care*, 11 (3)2022.
43. LU, L.; & NI, R. “Bibliometric Analysis of Global Research on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Health Risk between 2002 and 2021.” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29 (56): 84034, 2022.
 44. ZHANG, H.; ZHANG, X.; WANG, Y.; BAI, P.; HAYAKAWA, K.; ZHANG, L.; & TANG, N. “Characteristics and Influencing Factors of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Emitted from Open Burning and Stove Burning of Biomass: A Brief Review.” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 19 (7)2022.
 45. WU, Y.; SHI, Y.; ZHANG, N.; WANG, Y.; & REN, Y. “Pollution Levels, Characteristics, and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter across the Hu Line in China. A Review.” *Environ. Chem. Lett.*, 19 (5): 3821, 2021.
 46. ALI, M. U.; SIYI, L.; YOUSAF, B.; ABBAS, Q.; HAMEED, R.; ZHENG, C.; KUANG, X.; & WONG, M. H. “Emission Sources and Full Spectrum of Health Impacts of Black Carbon Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Environment: A Review.” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 51 (9): 857, 2021.
 47. IARC. “IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans.” *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks to Humans*, 93: 9, 2010.
 48. MARIA GREGGI ANTUNES, L.; & CRISTINA PAIVA ARAÚJO, M. “Mutagenicidade De Corantes Para Alimentos Revisão Introdução Introdução Introdução Introdução Agenicidade and Antimutagenicidade of the Main Food Col Agenicidade of the Main Food Col Agenicidade of the Main Food Col Agenicidade of the Main Food Col Ageni.” *Rev. Nutr*, 13 (2): 81, 2000.
 49. RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; & VAN GRIEKEN, R. “Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation.” *Atmos. Environ.*, 42 (13): 2895, 2008.
 50. KIM, K. H.; JAHAN, S. A.; KABIR, E.; & BROWN, R. J. C. “A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Human Health Effects.” *Environ. Int.*, 60: 71, 2013.
 51. PATEL, A. B.; SHAIKH, S.; JAIN, K. R.; DESAI, C.; & MADAMWAR, D. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Sources, Toxicity, and Remediation Approaches.” *Front. Microbiol.*, 11 (November)2020.
 52. ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp69-c2.pdf> (accessed Jul 8, 2023).
 53. HAYAKAWA, K. “Recent Research Progress on Nitropolycyclic

- Aromatic Hydrocarbons in Outdoor and Indoor Environments.” *Appl. Sci.*, 12 (21)2022.
54. KELLY, J. M.; IVATT, P. D.; EVANS, M. J.; KROLL, J. H.; HRDINA, A. I. H.; KOHALE, I. N.; WHITE, F. M.; ENGELWARD, B. P.; & SELIN, N. E. “Global Cancer Risk From Unregulated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.” *GeoHealth*, 5 (9)2021.
 55. WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE. *AirQ+: Carcinogenic Pollutants and Risk Analysis*. Copenhagen, 2020.
 56. U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Development of a Relative Potency Factor (RPF) Approach for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures*. Washington, DC, 2010.
 57. DO NASCIMENTO, R. de K. S.; CARVALHO, J. S.; MIRANDA, R. R.; LIMA, M. A.; ROCHA, F. V.; ZUCOLOTTI, V.; LYNCH, I.; & URBAN, R. C. “In Vitro Toxicity and Lung Cancer Risk: Atmospheric Particulate Matter from a City in Southeastern Brazil Impacted by Biomass Burning.” *Chemosphere*, 338 (July)2023.
 58. SHAHRIYARI, H. A.; NIKMANESH, Y.; JALALI, S.; TAHERY, N.; ZHIANI FARD, A.; HATAMZADEH, N.; ZAREA, K.; CHERAGHI, M.; & MOHAMMADI, M. J. “Air Pollution and Human Health Risks: Mechanisms and Clinical Manifestations of Cardiovascular and Respiratory Diseases.” *Toxin Rev.*, 41 (2): 606, 2022.
 59. WHO. Ambient (outdoor) air pollution [https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (accessed Nov 11, 2022).
 60. ROCHA, C. A.; LIMA, J. L. R.; MENDONÇA, K. V.; MARQUES, E. V.; ZANELLA, M. E.; RIBEIRO, J. P.; BERTONCINI, B. V.; CASTELO BRANCO, V. T. F.; & CAVALCANTE, R. M. “Health Impact Assessment of Air Pollution in the Metropolitan Region of Fortaleza, Ceará, Brazil.” *Atmos. Environ.*, 241 (August 2019)2020.
 61. WIKUATS, C. F. H.; NOGUEIRA, T.; SQUIZZATO, R.; DE FREITAS, E. D.; & ANDRADE, M. de F. “Health Risk Assessment of Exposure to Air Pollutants Exceeding the New WHO Air Quality Guidelines (AQGs) in São Paulo, Brazil.” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 20 (9)2023.
 62. AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; TEIXEIRA, E. C.; ALVES, L.; FERNÁNDEZ-NIÑO, J. A.; & RODRÍGUEZ-VILLAMIZAR, L. A. “Monthly-Term Associations between Air Pollutants and Respiratory Morbidity in South Brazil 2013–2016: A Multi-City, Time-Series Analysis.” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16 (20): 1, 2019.
 63. CETESB. Padrões de qualidade do ar <https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/> (accessed Oct 1, 2022).

64. GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; & SOLCI, M. C. "Air Pollutants from the Burning of Fossil Fuels and Biofuels: A Brief Review." *Rev. Virtual Quim.*, 3 (5): 434, 2011.
65. FAMIYEH, Lord; CHEN, K.; XU, J.; SUN, Y.; GUO, Q.; WANG, C.; LV, J.; TANG, Y. T.; YU, H.; SNAPE, C.; & HE, J. "A Review on Analysis Methods, Source Identification, and Cancer Risk Evaluation of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." *Sci. Total Environ.*, 789: 147741, 2021.
66. WHO. WHO Global Air Quality Guidelines. Particulate Matter (PM_{2.5} and PM₁₀), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide. Executive Summary. Geneva, 2021.
67. CONAMA. Resolução N. 491/18: Padrões de qualidade de ar https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603 (accessed Oct 1, 2022).
68. STF. Conama deve editar nova resolução sobre qualidade do ar em dois anos, decide STF <https://portal.stf.jus.br/noticias/verNoticiaDetalhe.asp?idConteudo=486515&ori=1> (accessed Jul 10, 2023).
69. ALEXANDRINA, E. C.; ORTIGOSSA, E. S.; LUI, E. S.; GONÇALVES, J. A. S.; CORRÊA, N. A.; NONATO, L. G.; & AGUIAR, M. L. "Analysis and Visualization of Multidimensional Time Series: Particulate Matter (PM₁₀) from São Carlos-SP (Brazil)." *Atmos. Pollut. Res.*, 10 (4): 1299, 2019.
70. QUAAS, J.; JIA, H.; SMITH, C.; ALBRIGHT, A. L.; AAS, W.; BELLOUIN, N.; BOUCHER, O.; DOUTRIAUX-BOUCHER, M.; FORSTER, P. M.; GROSVENOR, D.; JENKINS, S.; KLIMONT, Z.; LOEB, N. G.; MA, X.; NAIK, V.; PAULOT, F.; STIER, P.; WILD, M.; MYHRE, G.; & SCHULZ, M. "Robust Evidence for Reversal of the Trend in Aerosol Effective Climate Forcing." *Atmos. Chem. Phys.*, 22 (18): 12221, 2022.
71. FORSTER, P.; ALTERSKJAER, K.; SMITH, C.; COLMAN, R.; DAMON MATTHEWS, H.; RAMASWAMY, V.; STORELMO, T.; ARMOUR, K.; COLLINS, W.; DUFRESNE, J.; FRAME, D.; LUNT, D.; MAURITSEN, T.; WATANABE, M.; WILD, M.; ZHANG, H.; MASSON-DELMOTTE, V.; P. ZHAI; PIRANI, A.; CONNORS, S.; PÉAN, C.; BERGER, S.; CAUD, N.; CHEN, Y.; GOLDFARB, L.; GOMIS, M.; HUANG, M.; LEITZELL, K.; LONNOY, E.; MATTHEWS, J.; MAYCOCK, T.; WATERFIELD, T.; YELEKÇI, O.; YU, R.; & ZHOU, B. The Earth's Energy Budget, Climate Feedbacks, and Climate

- Sensitivity. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. 2021.
72. GALVÃO, E. S.; DE CASSIA FERONI, R.; & D'AZEREDO ORLANDO, M. T. "A Review of the Main Strategies Used in the Interpretation of Similar Chemical Profiles Yielded by Receptor Models in the Source Apportionment of Particulate Matter." *Chemosphere*, 2692021.
 73. HOPKE, P. K. "Review of Receptor Modeling Methods for Source Apportionment." *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 66 (3): 237, 2016.
 74. WATSON, J. G.; CHOW, J. C.; CHEN, L. W. A.; ENGLING, G.; & WANG, X. L. "Source Apportionment: Principles and Methods." IN: *Airborne Particulate Matter: Sources, Atmospheric Processes and Health*. HESTER, R. E.; HARRISON, R. M.; & QUEROL, X. (Eds.). Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2016. p. 72–125.
 75. WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE. "AirQ+: Software Tool for Health Risk Assessment of Air Pollution." Bonn (Germany), WHO Regional Office for Europe, 2019.
 76. CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras/itemlist/category/892-cana-de-acucar-area-total> (accessed Jun 1, 2023).
 77. GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO. Protocolo Agroambiental do Setor Sucroenergético Paulista <https://smastr16.blob.core.windows.net/etanolverde/2011/10/protocolo-etanol-mais-verde-2017-assinado.pdf> (accessed Sep 22, 2021).
 78. MARQUES, K. A.; CELLI, C. .; PASSONI, J. H.; TEIXEIRA, D.; BACHIEGA, E.; VIDAL, E. S.; CARVALHO, W. M.; AGUIAR, M. L.; & COURY, J. R. "Assessment of Atmospheric Particulate Matter in São Carlos-SP, Brazil." *Environ. Manag. Heal.*, 12 (1): 17, 2001.
 79. BRUNO, R. L.; ALMEIDA, A. F.; NASCIMENTO FILHO, V.; AGUIAR, M. L.; GONÇALVES, J. A. S.; & COURY, J. R. "Atmospheric Particulate Matter in the City of São Carlos/SP, Brazil." *Int. J. Environ. Pollut.*, 22 (4): 476, 2004.
 80. IBGE. CONHEÇA CIDADES E ESTADOS DO BRASIL <https://cidades.ibge.gov.br> (accessed Jul 7, 2021).
 81. PREFEITURA DE SÃO CARLOS. Conheça São Carlos <http://www.saocarlos.sp.gov.br/index.php/conheca-sao-carlos/115268-a-cidade-de-sao-carlos.html> (accessed Jul 12, 2023).
 82. YOURFREETEMPLATES. Free Brazil PowerPoint Map

- <https://yourfreetemplates.com/free-brazil-powerpoint-map/> (accessed May 1, 2020).
83. MAPASPARACOLORIR. Mapa do Estado de São Paulo <https://www.mapasparacolorir.com.br/mapa/estado/sp/estado-sao-paulo-municipios.png> (accessed May 1, 2020).
 84. GOOGLE. Google Maps <https://www.google.com/maps/> (accessed Jun 1, 2023).
 85. ALEXANDRINA, E. C. “Análise Do Material Particulado Na Área Central Da Cidade de São Carlos-SP Através de Técnicas Espectroanalíticas e Avaliação Multidimensional de Séries Temporais,” Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFSCAR, 2019.
 86. DO NASCIMENTO, R. de K. S. “MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA CIDADE DE SÃO CARLOS E SUA TOXICIDADE EM CULTURAS DE CÉLULAS PULMONARES,” Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCAR, 2022.
 87. ENERGÉTICA. AGV MP10 AMOSTRADOR DE GRANDE VOLUME https://www.energetica.ind.br/wp-content/uploads/2015/12/agv_mp10.pdf (accessed Jul 11, 2023).
 88. MEDEIROS, P. M.; & SIMONEIT, B. R. T. “Analysis of Sugars in Environmental Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry.” *J. Chromatogr. A*, 1141 (2): 271, 2007.
 89. VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; & HILLAMO, R. “Determination of Anthropogenic and Biogenic Compounds on Atmospheric Aerosol Collected in Urban, Biomass Burning and Forest Areas in São Paulo, Brazil.” *Sci. Total Environ.*, 408 (23): 5836, 2010.
 90. INMETRO. “ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS.” *Inst. Nac. Metrol. Qual. e Tecnol.*, : 31, 2016.
 91. RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; & MELO, L. F. C. “Revisão - Validação de Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos.” *Quim. Nova*, 27 (5): 771, 2004.
 92. SCARAMBONI, C.; NERIS, J. B.; DO NASCIMENTO, R. de K. S.; CHIARANDA DA ROSA, N. L.; CARVALHO, J. S.; GROSSELI, G. M.; CAMPOS, M. L. A. M.; FADINI, P. S.; & URBAN, R. C. “Optimization of a Low Volume Extraction Method to Determine Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Aerosol Samples.” *Front. Environ. Sci.*, 9 (November): 1, 2021.
 93. DOS REIS, D. C. O. “Caracterização Dos Íons Majoritários Do Material Particulado Da Atmosfera de Ribeirão Preto, Uma Cidade Canavieira Do

- Estado de São Paulo.” Dissertação de mestrado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP, Ribeirão Preto, SP, 2016.
94. US-EPA. “EPA PMF 5.0.” 2013.
 95. GALVÃO, E. S.; DE CASSIA FERONI, R.; & D’AZEREDO ORLANDO, M. T. “A Review of the Main Strategies Used in the Interpretation of Similar Chemical Profiles Yielded by Receptor Models in the Source Apportionment of Particulate Matter.” *Chemosphere*, 269: 128746, 2021.
 96. NORRIS, G.; & DUVALL, R. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Washington, US-EPA, 2014.
 97. KIM, E.; HOPKE, P. K.; LARSON, T. V.; & COVERT, D. S. “Analysis of Ambient Particle Size Distributions Using Unmix and Positive Matrix Factorization.” *Environ. Sci. Technol.*, 38 (1): 202, 2004.
 98. REFF, A.; EBERLY, S. I.; & BHAVE, P. V. “Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods.” *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57 (2): 146, 2007.
 99. INMET. Tabelas de dados das estações meteorológicas <https://tempo.inmet.gov.br/TabelaEstacoes/83726> (accessed Jun 20, 2022).
 100. INPE. Monitoramento dos Focos de Incêndio Ativos por Estado https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal-static/estatisticas_estados/ (accessed Jun 20, 2022).
 101. CARSLAW, D. C.; & DAVISON, J. “Openair.” openair, 2012.
 102. CARSLAW, D. C.; & ROPKINS, K. “Openair - An R Package for Air Quality Data Analysis.” *Environ. Model. Softw.*, 27–28: 52, 2012.
 103. R CORE TEAM. “R: A Language and Environment for Statistical Computing.” *R Foundation for Statistical Computing*. Vienna, Austria, R Foundation for Statistical Computing, 2022, p. <https://www.R-project.org>.
 104. MINISTÉRIO DA SAÚDE. DATASUS <http://tabnet.datasus.gov.br/cgi/tabcgi.exe?sih/cnv/nisp.def> (accessed Sep 1, 2021).
 105. SEAD. Population database by sex and age (in Portuguese) <https://repositorio.seade.gov.br/dataset/populacao-por-municipio-sexo-e-idade> (accessed Sep 11, 2022).
 106. DATAGEO. Focos de Queimadas do Satélite AQUA_M-T https://datageo.ambiente.sp.gov.br/app/?title=Focos+de+Queimadas+do+Satélite+AQUA_M-T+-+Acumulado+2022&uuiid=%7B07220437-EA2C-4BB5-9228-A779CAF67D12%7D&layer=VWM_FOCOS_QUEIMADAS_INPE_AQ

- UA_M_T_2022_PTO&resource=wms%3Ahttps%3A%2F%2Fdatageo.ambiente.sp.gov.br (accessed Jul 11, 2023).
107. CARLOS ALEXANDRINA, E.; VICTOR BABOS, D.; FERNANDES ANDRADE, D.; CÂMARA COSTA, V.; SCHORNOBAY LUI, E.; APARECIDO CORRÊA, N.; LOPES AGUIAR, M.; & RODRIGUES PEREIRA-FILHO, E. “Particulate Matter (PM10) from São Carlos-SP (Brazil): Spectroanalytical Techniques to Evaluate and Determine Chemical Elements.” *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 99 (7): 653, 2019.
 108. IBGE. Statistical and geographic data of São Carlos (in Portuguese) <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama> (accessed Sep 8, 2022).
 109. CETESB. Relatórios e Publicações – Emissão Veicular <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/relatorios-e-publicacoes/> (accessed Jun 5, 2023).
 110. TOBISZEWSKI, M.; & NAMIEŚNIK, J. “PAH Diagnostic Ratios for the Identification of Pollution Emission Sources.” *Environ. Pollut.*, 162: 110, 2012.
 111. SAFO-ADU, G.; ATTIOGBE, F.; EMAHI, I.; & OFOSU, F. G. “A Review of the Sources, Distribution Sequences, and Health Risks Associated with Exposure to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.” *Cogent Eng.*, 10 (1)2023.
 112. MEDEIROS, P. M.; CONTE, M. H.; WEBER, J. C.; & SIMONEIT, B. R. T. “Sugars as Source Indicators of Biogenic Organic Carbon in Aerosols Collected above the Howland Experimental Forest, Maine.” *Atmos. Environ.*, 40: 1694, 2006.
 113. ZHU, C.; KAWAMURA, K.; & KUNWAR, B. “Effect of Biomass Burning over the Western North Pacific Rim: Wintertime Maxima of Anhydrosugars in Ambient Aerosols from Okinawa.” *Atmos. Chem. Phys.*, 15 (4): 1959, 2015.
 114. WAN, X.; KANG, S.; LI, Q.; RUPAKHETI, D.; ZHANG, Q.; GUO, J.; CHEN, P.; TRIPATHEE, L.; RUPAKHETI, M.; PANDAY, A. K.; WANG, W.; KAWAMURA, K.; GAO, S.; WU, G.; & CONG, Z. “Organic Molecular Tracers in the Atmospheric Aerosols from Lumbini, Nepal, in the Northern Indo-Gangetic Plain: Influence of Biomass Burning.” *Atmos. Chem. Phys.*, 17 (14): 8867, 2017.
 115. MÖLLER, D. “The Na/CL Ratio in Rainwater and the Seasalt Chloride Cycle.” *Tellus B*, 42 (3): 254, 1990.
 116. TIAN, Y. Z.; SHI, G. L.; HAN, S. Q.; ZHANG, Y. F.; FENG, Y. C.; LIU, G. R.; GAO, L. J.; WU, J. H.; & ZHU, T. “Vertical Characteristics of Levels and Potential Sources of Water-Soluble Ions in PM10 in a Chinese

- Megacity.” *Sci. Total Environ.*, 447: 1, 2013.
117. GAO, X.; YANG, L.; CHENG, S.; GAO, R.; ZHOU, Y.; XUE, L.; SHOU, Y.; WANG, J.; WANG, X.; NIE, W.; XU, P.; & WANG, W. “Semi-Continuous Measurement of Water-Soluble Ions in PM_{2.5} in Jinan, China: Temporal Variations and Source Apportionments.” *Atmos. Environ.*, 45 (33): 6048, 2011.
 118. HUANG, T.; CHEN, J.; ZHAO, W.; CHENG, J.; & CHENG, S. “Seasonal Variations and Correlation Analysis of Water-Soluble Inorganic Ions in PM_{2.5} in Wuhan, 2013.” *Atmosphere (Basel)*, 7 (4): 1, 2016.
 119. MAIA, P. D.; VIEIRA-FILHO, M.; PRADO, L. F.; MARTINS DA SILVA, L. C.; SODRÉ, F. F.; RIBEIRO, H. dos S. V.; & VENTURA, R. S. “Assessment of Atmospheric Particulate Matter (PM₁₀) in Central Brazil: Chemical and Morphological Aspects.” *Atmos. Pollut. Res.*, 13 (4): 101362, 2022.
 120. WANG, Y.; ZHUANG, G.; ZHANG, X.; HUANG, K.; XU, C.; TANG, A.; CHEN, J.; & AN, Z. “The Ion Chemistry, Seasonal Cycle, and Sources of PM_{2.5} and TSP Aerosol in Shanghai.” *Atmos. Environ.*, 40 (16): 2935, 2006.
 121. YAO, X.; CHAN, C. K.; FANG, M.; CADLE, S.; CHAN, T.; MULAWA, P.; HE, K.; & YE, B. “The Water-Soluble Ionic Composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China.” *Atmos. Environ.*, 36 (26): 4223, 2002.
 122. SHARMA, S. K.; & MANDAL, T. K. “Chemical Composition of Fine Mode Particulate Matter (PM_{2.5}) in an Urban Area of Delhi, India and Its Source Apportionment.” *Urban Clim.*, 21: 106, 2017.
 123. FELTRACCO, M.; BARBARO, E.; TEDESCHI, S.; SPOLAOR, A.; TURETTA, C.; VECCHIATO, M.; MORABITO, E.; ZANGRANDO, R.; BARBANTE, C.; & GAMBARO, A. “Interannual Variability of Sugars in Arctic Aerosol : Biomass Burning and Biogenic Inputs.” *Sci. Total Environ.*, 706: 136089, 2020.
 124. COURY, J. R.; MANOSSO, F. G.; MARQUES, K. A.; MACHADO, A. P. G.; CELLI, C. E.; MULLER, E. B.; BRUNHEROTO, F. F.; CARVALHO, W. M.; & AGUIAR, M. L. “Assessment of Particulates in the Urban Atmosphere of São Carlos, Brazil.” *Int. J. Environ. Pollut.*, 17 (3): 220, 2002.
 125. POZZA, S. A.; LIMA, E. P.; COMIN, T. T.; GIMENES, M. L.; & COURY, J. R. “Time Series Analysis of PM_{2.5} and PM_{10-2.5} Mass Concentration in the City of São Carlos, Brazil.” *Int. J. Environ. Pollut.*, 41 (1–2): 90, 2010.
 126. KALISA, E.; ARCHER, S.; NAGATO, E.; BIZURU, E.; LEE, K.; TANG, N.; POINTING, S.; HAYAKAWA, K.; & LACAP-BUGLER, D.

- “Chemical and Biological Components of Urban Aerosols in Africa: Current Status and Knowledge Gaps.” *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 16 (6)2019.
127. ZHANG, L.; YANG, L.; ZHOU, Q.; ZHANG, X.; XING, W.; WEI, Y.; HU, M.; ZHAO, L.; TORIBA, A.; HAYAKAWA, K.; & TANG, N. “Size Distribution of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fresh Combustion Smoke and Ambient Air: A Review.” *J. Environ. Sci. (China)*, 88: 370, 2020.
 128. SOUSA, E. T.; LOPES, W. A.; & DE ANDRADE, J. B. “Fontes, Formação, Reatividade e Determinação de Quinonas Na Atmosfera.” *Quim. Nova*, 39 (4): 486, 2016.
 129. ALVES, C. A.; VICENTE, A. M. P.; GOMES, J.; NUNES, T.; DUARTE, M.; & BANDOWE, B. A. M. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Derivatives (Oxygenated-PAHs, Nitrated-PAHs and Azaarenes) in Size-Fractionated Particles Emitted in an Urban Road Tunnel.” *Atmos. Res.*, 180: 128, 2016.
 130. ALLEN, J. O.; DOOKERAN, N. M.; TAGHIZADEH, K.; LAFLEUR, A. L.; SMITH, K. A.; & SAROFIM, A. F. “Measurement of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with a Size-Segregated Urban Aerosol.” *Environ. Sci. Technol.*, 31 (7): 2064, 1997.
 131. SIMONEIT, B. R. T.; ELIAS, V. O.; KOBAYASHI, M.; KAWAMURA, K.; RUSHDI, A. I.; MEDEIROS, P. M.; ROGGE, W. F.; & DIDYK, B. M. “Sugars - Dominant Water-Soluble Organic Compounds in Soils and Characterization as Tracers in Atmospheric Particulate Matter.” *Environ. Sci. Technol.*, 38 (22): 5939, 2004.
 132. HORNÍK, Š.; SÝKORA, J.; POKORNÁ, P.; VODIČKA, P.; SCHWARZ, J.; & ŽDÍMAL, V. “Detailed NMR Analysis of Water-Soluble Organic Compounds in Size-Resolved Particulate Matter Seasonally Collected at a Suburban Site in Prague.” *Atmos. Environ.*, 267 (February)2021.
 133. YAN, D.; WU, S.; ZHOU, S.; TONG, G.; LI, F.; WANG, Y.; & LI, B. “Characteristics, Sources and Health Risk Assessment of Airborne Particulate PAHs in Chinese Cities: A Review.” *Environ. Pollut.*, 248: 804, 2019.
 134. OLSEN, Y.; NØJGAARD, J. K.; OLESEN, H. R.; BRANDT, J.; SIGSGAARD, T.; PRYOR, S. C.; ANCELET, T.; VIANA, M. del M.; QUEROL, X.; & HERTEL, O. “Emissions and Source Allocation of Carbonaceous Air Pollutants from Wood Stoves in Developed Countries: A Review.” *Atmos. Pollut. Res.*, 11 (2): 234, 2020.