

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

Leonardo Yoshiaki Kamigauti

Magnetismo ambiental aplicado na metrópole paulista:
Frota veicular, fontes de emissão e novas tecnologias

São Paulo
2024

LEONARDO YOSHIKI KAMIGAUTI

**Magnetismo ambiental aplicado na metrópole paulista:
Frota veicular, fontes de emissão e novas tecnologias**

Versão Corrigida

O original encontra-se disponível na Unidade

Tese apresentada ao Instituto de
Astronomia, Geofísica e Ciências
Atmosféricas da Universidade de São
Paulo para obter o título de Doutor em
Ciências.

Área de Concentração: Meteorologia

Orientadora: Prof. Dra. Maria de
Fátima Andrade

São Paulo
2024

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

Catálogo na publicação
Serviço de Biblioteca e Documentação
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da
Universidade de São Paulo

Kamigauti, Leonardo Yoshiaki.

Magnetismo ambiental aplicado na metrópole paulista: Frota veicular, fontes de emissão e novas tecnologias / Leonardo Yoshiaki Kamigauti ; orientadora Maria de Fátima Andrade. --São Paulo, 2024.

XXX f.

Tese (Doutorado) -- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo. Programa de Pós-Graduação em Meteorologia. Área de Concentração: Meteorologia Ambiental.

1. Magnetismo ambiental. 2. Meteorologia ambiental. 3. Poluição do ar. 4. Emissões veiculares. 5. Modelos receptores. 6. Aprendizado de máquina. 7. Sensores de baixo custo. I. Andrade, Maria de Fátima. II. Título. III. Título: Magnetismo ambiental aplicado na metrópole paulista: Frota veicular, fontes de emissão e novas tecnologias.

XX XXXXX

Nome: Kamigauti, Leonardo Yoshiaki

Título: Magnetismo ambiental aplicado na metrópole paulista: Frota veicular, fontes de emissão e novas tecnologias

Tese apresentada ao Instituto de Astronomia,
Geofísica e Ciências Atmosféricas da
Universidade de São Paulo para obter o título de
Doutor em Ciências.

Aprovado em: 27/03/2024

Banca Examinadora

Prof. Dra. Andréa Teixeira Ustra

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

Julgamento: Aprovado.

Prof. Dra. Regina de Miranda

Instituição: Escola de Artes, Ciências e Humanidades - USP

Julgamento: Aprovado.

Prof. Dra. Célia Alves

Instituição: Centro de Estudos do Ambiente e do Mar – Universidade de Aveiro

Julgamento: Aprovado.

Prof. Dr. Daniel Ribeiro Franco

Instituição: Laboratório de Paleomagnetismo, Cicloestratigrafia e Mineralogia
Magnética - Observatório Nacional

Julgamento: Aprovado.

Às minhas famílias, com amor, coragem e gratidão.

Agradecimentos

Primeiramente, não há agradecimentos no mundo que cheguem à altura do quanto sou grato à Fátima. Ela é a melhor mentora que existe, e me fez entrar, sobreviver, crescer e florescer nesse mar de desafios que foram meus últimos 10 anos, tanto na pesquisa quanto na vida.

Agradeço demais à Bia, minha esposa (estável), por fazer muito mais que tudo, e ser responsável por eu sobreviver ao que espero ter sido os dois piores anos da minha vida e último acontecimento histórico que quero passar. Agradeço também à minha família, por me dar a chance de ser quem eu sou, me apoiar nessa aventura e por todo café no coração.

Sobre as pessoas do programa, agradeço demais ao Guilherme primeiramente pela paciência, por me ensinar a trabalhar em grupo, e por ser um exemplo como cientista. Agradeço de coração à Rosana, por me ensinar tanto, me orientar, me ajudar nas situações mais impossíveis (e insalubres) e por me fazer sentir parte de uma longa história neste laboratório. Desejo muchas gracias ao Quishqa (a.k.a. Mário) pela ajuda com milhares de pequenas coisas, confiança e pelo blog R and Roll (randroll.wordpress.com) que serve para que eu não tenha que encher o saco dele todo mês hehe, em especial pelo post “Change language in openair timeVariation plot labels” que me salvou dias de trabalho. Agradeço imensamente à minha turma de pós, em especial ao Marquinhos, Lucas, Fran e Poly por me fazerem me sentir um pouco mais meteorologista e estar no lugar certo, e desejo muchas gracias e obrigado ao Alejandro e ao Forcetto que me ensinaram muito sobre como ser uma pessoa própria, profissional e confiável, tanto com suas discussões sobre vida profissional quanto com seu exemplo de ser humano.

Agradeço também aos meus velhos amigos do IAG, em especial a Gabi e Rubens que me ajudaram com discussões, interpretação, motivação e fazem sorrir sempre. Agradeço aos meus amigos que saíram do IAG, especialmente a Sayuri, Fontenelle, Gabriel, DJ e Ana Paula pelas infinitas discussões sobre o que é a carreira acadêmica, o doutorado e esta etapa da vida que estamos, além de me ensinarem demais. Muchas gracias aos meus companheiros de sala Alan e Jorge, que me incentivaram a não virar a noite no IAG e que horas de sono são mais valiosas do que eu imaginava. Agradeço aos meus amigos uspianos fora do IAG, em especial ao Luh, Luma e Ypi, que acreditaram em mim muito mais do que eu mesmo.

Agradeço aos professores do IAG que me apoiaram neste percurso, em especial à Akemi, Regina, Rita, os quatro Ricardos, Mendonça. E agradeço aos meus colegas que pude ver se tornarem professores: Thiago e Andréa. Agradeço também aos professores de fora do curso que me apoiaram demais, em especial à Pérola da

Química, Giuliano da Agricultura, Drielli (agora em Amsterdã, parabéns!), Célia de Portugal, merci à Melina de France, and thanks to Prashant from UK.

Minha família não é só de sangue, por isso agradeço aos meus amigos da vida, em especial Felipe por ser uma referência de se humano e confiar tanto em mim que me fez ter que atingir altas expectativas, Flávio por ser a pessoa mais pé no chão que existe, me trazendo confiança e visão, Paulo por alimentar meu entusiasmo, Gustavo por me mostrar que ser justo e correto é o melhor caminho, Baza por me mostrar que ser sensível e humano faz parte do mesmo caminho, Danilo e Zeus por me mostrarem que ser bom é o fim de todos os meios, Ribeiro por me fazer entender o que é irmandade e conexão, e Bruno por me mostrar que viemos do nosso passado, mas fazemos nosso futuro.

Eu, a Prof. Fátima e toda equipe do LAPAt agradecemos muito à Companhia de Engenharia de Tráfego (CET) e ao Grupo CCR RodoAnel pela concessão dos espaços dentro dos túneis para o experimento, orientações, e apoio vital antes, durante e depois dos experimentos de medidas de fatores de emissão veicular. Em especial ao Grupo CCR RodoAnel, agradecemos muito pelo apoio em relação à segurança da operação, por parar o Rodoanel para instalação e remoção dos equipamentos, e por disponibilizar o pessoal especializado para colocação e extração dos pesquisadores na região da coleta de dados. Agradecemos também à Secretaria do Verde pelo apoio e disposição ao nos oferecer um espaço de coleta no Parque do Povo – Mário Pimenta Camargo. Agradecemos também aos funcionários do Posto Policial Rodoviário SP Jardim Jaraguá (2ª Cia do 6º BPRV) que nos ofereceram um espaço para coleta no posto, localizado a 2.6 km do Túnel Rodoanel 2. Além disto, agradecemos à equipe da CETESB que nos apoiou durante os experimentos dos túneis e realizou análises em paralelo as nossas, fortalecendo a cooperação histórica entre o órgão público e nosso laboratório. We thank Woking Greens Party, in special Nigel Ridgeon for all the support.

Em especial, agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa nº 33.654.831/0001-36 que permitiu minha dedicação exclusiva na maior parte do processo. Agradecemos também ao programa Wellcome Trust e a Yale University pela bolsa nº UNS81697 que me possibilitou ter dedicação exclusiva nos últimos anos do processo. Agradecemos a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa nº 88887.570882/2020-00 que possibilitou o Doutorado Sanduiche na University of Surrey, no Reino Unido. Agradecemos também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro nos projetos envolvidos neste trabalho direta e indiretamente.

“七転び八起き” (*Provérbio Japonês*, [s.d.]).

RESUMO

Kamigauti, L. Y. (2024). Magnetismo ambiental aplicado na metrópole paulista: Frota veicular, fontes de emissão e novas tecnologias (Tese de Doutorado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A meteorologia ambiental enfrenta diversos desafios nas questões de caracterização de fontes de emissão de poluição atmosférica, e no aprimoramento dos resultados de modelos receptores. Vindo da geofísica, o campo do magnetismo ambiental traz novas perspectivas sobre a poluição do ar através da aplicação de técnicas de magnetismo de rocha em amostras de material particulado. Sob luz desta oportunidade, unimos as duas áreas para explorar a poluição da maior metrópole da América Latina, São Paulo. Com um experimento de medidas de material particulado coletado no interior de túneis em São Paulo em 2018, quantificamos as emissões de material particulado da frota de veículos leves e pesados da cidade e definimos novos elementos característicos para emissões de escape (veículos leves: Ni, Se, Pb, As, U, Sr e Tl no MP_{2,5}, Mg, Na, Ni, Cd e Pb no MP₁₀, pesados: Rb, Cd, Pb, Sn, Co, Ce, Mn e Ni no MP_{2,5}), desgaste de freios (leves: Fe, Mn, Sn e Ba no MP_{2,5}, Mn, Sn, Ba, Bi, Ti e Zn no MP₁₀, pesados: Zn, Al, B e Ba no MP_{2,5}) e pneus (leves: V, Bi, Ti, Sb, Co, La, Rb e Ce no MP_{2,5}, Co, As, Sb, Ce, V e La no MP₁₀, pesados: U, sulfato, amônio, V, nitrato, La, Na e Se no MP_{2,5}, B, nitrato, La, V, amônio e sulfato no MP₁₀). Analisamos as características magnéticas das emissões da frota veicular e encontramos três populações de grãos magnéticos distintas, uma composta de metais ultrafinos com diâmetros entre 15 e 20 nm (considerando a composição de hematita), outra com coercividade magnética de 223,4 mT relacionada com emissões de fundo urbano, e outra com coercividade mais alta de 1040,1 mT diretamente relacionada com emissões veiculares. Com esta informação, utilizamos modelos receptores progressivamente complexos (análise de componentes principais, análise de fatores, fatoração de matriz não-negativa e o *positive matrix factorization* da EPA) em dados de uma campanha intensiva de coleta de material particulado realizada no campus da Universidade de São Paulo no Butantã, em 2019. Comparamos estatisticamente os perfis de fontes encontradas pelos modelos com inventários internacionais (SPECIATE e SPECIEUROPE) utilizando o programa DeltaSA do JRC. Por fim, desenvolvemos uma medida magnética que separa a massa de ferro entre as duas populações coercivas encontradas no experimento anterior para auxiliar a interpretação das fontes obtidas com os modelos receptores. Quantificamos as principais fontes de emissão da cidade como 24% veículos leves movidos à gasolina e veículos pesados movidos à diesel, 10% veículos leves movidos à etanol, 14% potencial atividade industrial, 27% ressuspensão de poeira do solo e 21% queima de biomassa e lixo. Por fim exploramos as novas tecnologias aplicando um modelo de

aprendizado profundo nos dados de uma rede de monitoramento de baixo custo, demonstrando a possibilidade de utilizar estas novas tecnologias para ampliar a representatividade de estudos ambientais. Concluimos que as aplicações de magnetismo ambiental têm alto potencial como traçadores de fontes de emissão de poluentes atmosféricos, que novas tecnologias de baixo custo e aprendizado de máquina são ferramentas com muita aplicabilidade na meteorologia ambiental e que, mais do que nunca, a frota veicular precisa ser o ponto focal de políticas públicas para redução da poluição do ar em São Paulo.

Palavras-chave: Magnetismo ambiental. Meteorologia ambiental. Poluição do ar. Emissões veiculares. Modelos receptores. Aprendizado de máquina. Sensores de baixo custo.

ABSTRACT

Kamigauti, L. Y. (2024). Environmental magnetism applied on the largest metropolis in Latino America: Vehicular fleet, emission sources, and new technologies (Tese de Doutorado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Environmental meteorology faces several challenges in terms of characterizing atmospheric pollution emission sources and improving the results of receptor models. Coming from geophysics, the field of environmental magnetism brings new perspectives on air pollution in its applications of rock magnetism techniques to samples of airborne particulate matter. Considering this opportunity, we unite the two areas to explore the pollution of the largest metropolis in Latin America, São Paulo. With an experiment inside tunnels, we quantified particulate matter emissions from the city's fleet of light and heavy vehicles and defined new characteristic elements for exhaust emissions (light vehicles: Ni, Se, Pb, As, U, Sr and Tl in PM_{2.5}, Mg, Na, Ni, Cd and Pb in PM₁₀, heavy: Rb, Cd, Pb, Sn, Co, Ce, Mn and Ni in PM_{2.5}), brake wear (light: Fe, Mn, Sn and Ba in PM_{2.5}, Mn, Sn, Ba, Bi, Ti and Zn in PM₁₀, heavy: Zn, Al, B and Ba in PM_{2.5}) and tires (light: V, Bi, Ti, Sb, Co, La, Rb and Ce in PM_{2.5}, Co, As, Sb, Ce, V and La in PM₁₀, heavy: U, sulfate, ammonium, V, nitrate, La, Na and Se in PM_{2.5}, B, nitrate, La, V, ammonium and sulfate in PM₁₀). We analyzed the magnetic characteristics of emissions from the vehicle fleet and found three distinct populations of magnetic grains, one composed of ultrafine metals with diameters between 15 and 20 nm (considering the composition of hematite), another with magnetic coercivity of 223.4 mT related to emissions of urban background, and another with a higher coercivity of 1040.1 mT directly related to vehicle emissions. With this information, we used progressively complex receptor models (principal component analysis, factor analysis, non-negative matrix factorization and EPA's positive matrix factorization) with data from an intensive particulate matter collection campaign carried out on the university campus. We statistically compared the source profiles found by the models with international inventories (SPECIATE and SPECIEUROPE) using the JRC DeltaSA program. Using the same statistical methodology, we compared the results with the vehicle profiles from the previous experiment. Finally, we developed a magnetic measure that separates the iron mass between the two coercive populations found in the previous experiment to aid model interpretation. We quantified the city's main emission sources as 24% light vehicles powered by gasoline and heavy vehicles powered by diesel, 10% light vehicles powered by ethanol, 14% potential industrial activity, 27% resuspension of soil dust and 21% biomass burning and garbage. Finally, we explore new technologies by applying a deep learning model to data from a low-cost monitoring network, demonstrating the possibility of using these new technologies to expand the representativeness of environmental studies. We conclude that

environmental magnetism applications have high potential as tracers of air pollutant emission sources, that new low-cost technologies and machine learning are tools with great applicability in environmental meteorology and that, more than ever, the vehicle fleet needs be the focal point of public policies to reduce air pollution in São Paulo.

Keywords: Environmental magnetism. Environmental meteorology. Air pollution. Vehicular emissions. Receptor models. Machine learning. Low-cost sensors.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Composição da frota veicular operante na Região Metropolitana de São Paulo em 2018. Comerciais Leves à etanol (0.1%) não está grafado pela pequena participação. Dados de CETESB (2019). 5
- Figura 2 - Tipos de alinhamento de spins no ferromagnetismo (lato sensu): a) ferromagnetismo (stricto sensu), b) antiferromagnetismo, c) *spin-canted* antiferromagnetismo, d) antiferromagnetismo por defeito cristalino e e) ferrimagnetismo. Adaptado de Tauxe (2010). 15
- Figura 3 - Domínios magnéticos visualizados. a) Domínios magnéticos em uma secção polida de magnetite visualizada pelo método de Bitter. b) Domínios visualizados utilizando o método de efeito Kerr. c-e) Magnetita encrustada em uma matriz não magnética imageada utilizando c) foto e d) microscopia magnética e um esquemático da interpretação da microscopia (e). Adaptado de Tauxe (2010). 17
- Figura 4 - Exemplos de histerese em grão único (a) e amostras inteiras (b). No caso de um único grão alinhado no sentido oposto com o campo indutor (a.a), o momento magnético medido é o máximo produzido por seu campo interno na direção original (a.1), até o ponto onde o campo indutor ultrapassa sua coercividade e o campo interno gira (a.2). O mesmo processo ocorre com a inversão do campo indutor (a.3 e a.4) gerando a forma básica da histerese. No caso de um grão que apresenta um ângulo em relação à direção do campo indutor (a.5), sua histerese (a.b) muda de forma em função do ângulo. Para amostras inteiras (b), estão apresentados exemplos de histereses de materiais diamagnéticos (b.a), paramagnéticos (b.b), SP (b.c), SD (b.d), SD com efeito magnetocristalino (b.e), PSD (b.f) e de misturas como magnetita e hematita (b.g), magnetitas SD e SP (b.h) e magnetitas SD e SP com grãos SP mais finos. Adaptado de Tauxe (2010). 19
- Figura 5 - Todos os materiais apresentam diamagnetismo. Um efeito decorrente disto é a levitação diamagnética que pode levantar qualquer material, até mesmo orgânicos como o sapo na imagem. O desafio desta técnica é a necessidade de campos magnéticos extremamente fortes (10 T no caso da imagem) devido à baixa intensidade do efeito diamagnético. Imagem adaptada de (HFML, 2023). 23
- Figura 6 - Passos para cálculo da área dos filtros por fotometria: (a) uma foto do filtro é feita com uma escala de referência para

calibração, então (b) o filtro é isolado do restante dos elementos da foto, por fim (c) a área do filtro na foto é calculada em relação à escala. Este tipo de medida garante o mínimo de contato com o filtro.....	24
Figura 7 - Aplicação dos modelos receptores PCA, FA, e NMF no conjunto de dados clássico “Olivetti Faces” (Samaria & Harter, 1994) contendo fotos (64x64 px, 256 níveis de cinza) de 400 rostos (10 fotos de 40 pessoas diferentes) centrados, com fundo escuro padronizado, com diferentes iluminações, expressões faciais e acessórios.....	29
Figura 8 - Visualização do processo de SVD em um círculo unitário.....	31
Figura 9 - Ilustração do Método do Gradiente Conjugado. A superfície representa a função erro em três dimensões. O ponto inicial do Método do Gradiente Conjugado utiliza um passo largo inicialmente e adapta o tamanho do passo no percorrer do caminho até chegar em um passo mínimo próximo ao mínimo (provavelmente global) da função erro. Adaptado de Norris et al. (2014).....	38
Figura 10 - Localização dos túneis utilizados na pesquisa em relação à mancha urbana de São Paulo (Pereira, Nogueira, et al., 2023).	42
Figura 11 - Mapa da localização dos pontos de coleta no TJQ. O mapa encontra-se disponível on-line no link https://shorturl.at/bHPW9 . Mapa cartográfico completo no APÊNDICE A. Mapa base: Google My Maps.	44
Figura 12 - Mapa da localização dos pontos de coleta no TRA. O mapa encontra-se disponível on-line no link https://shorturl.at/hLX36 . Mapa cartográfico completo no APÊNDICE A Mapa base: Google My Maps.....	46
Figura 13 - Contagem horária de veículos nos túneis Jânio Quadros (a) e Rodoanel 2 (b). Dias 27 e 28 de Outubro, e 3, 10 e 11 de Novembro foram finais de semana, enquanto dia 2 de Novembro foi um feriado. Os períodos de inversão do sentido do Túnel Jânio Quadros estão marcados em verde (6 a 10 da manhã). Fonte: (Pereira, Nogueira, et al., 2023).	47
Figura 14 - Descrição da composição química do material particulado emitido internamente aos túneis TJQ (a) e TRA (b) para MP _{2.5} durante o Experimento dos Túneis.	49
Figura 15 - Perfil da poeira do solo ressuspendida coletada no interior dos túneis, em porcentagem da massa (esquerda), normalizado por Al (centro) e por Ca na forma iônica (direita).....	51
Figura 16 - Susceptibilidade magnética por volume de ar (à esquerda) e massa amostrada (à direita) do material particulado coletado	

	dentro e fora dos túneis (Rodoanel 2 acima e Jânio Quadros abaixo) em relação aos dias do experimento.	53
Figura 17	- Curvas de aquisição de ARM por massa das amostras coletadas no Experimento dos Túneis. As curvas demonstram formatos diferentes no interior (acima) e no exterior (abaixo) dos túneis, indicando populações magnéticas diferentes. As curvas apresentadas contêm todos os pontos medidos, sem exclusões pela análise de qualidade.	54
Figura 18	- Análise de qualidade dos dados de ARM do Experimento dos Túneis. A amostra de MP _{2,5} fora do TJQ coletada em 10/11 foi desconsiderada devido à ARM maior do que o MP ₁₀	55
Figura 19	- Linha do tempo com informações sobre datas de regulamentações chave do PROCONVE (em verde, acima), fases do PROCONVE (em cinza, meio), limites de MP para LDVs e HDVs novos (tracejado, abaixo) e fatores de emissão da frota real (linhas contínuas, abaixo) calculadas pelos experimentos dos túneis em 2004 (Sánchez-Ccoyllo et al., 2009) e 2018 (este trabalho). Os limites de emissão de MP se referem ao maior dentre as classes de veículos mencionadas em cada regulamentação. Os limites para HDVs se apresentam na legislação em g/kWh, e foram convertidos utilizando os dados e metodologia empregada em CETESB (2019), e considerando a densidade do diesel como 853 g/L.....	57
Figura 20	- Fatores de emissão de CO e NOx estimados para LDVs e HDVs, em gramas por quilômetro percorrido, ao longo dos anos. Os períodos destacados correspondem às fases do PROCONVE – fases L3–L6 para LDVs e fases P4, P5 e P7 para HDVs (P6 foi ignorado devido a atrasos na especificação do diesel a ser vendido no Brasil). As linhas vermelhas mostram os limites de emissão. Os limites de HDV possuem um limite que contém todas as subcategorias de HDV na legislação atual, com a linha vermelha como ponto médio. Os fatores de emissão foram calculados a partir dos experimentos em túneis realizados em 2001 (dados não publicados), 2004 (L. D. Martins et al., 2006), 2011 (Pérez-Martínez et al., 2014), e 2018 (Nogueira et al., 2021). Retirado de Nogueira et al. (2021).	58
Figura 21	- Fatores de emissão de elementos (a), MP, OC, EC (b) e íons solúveis em água (c) para LDVs (2018), com MP _{2,5} em azul e MP ₁₀ em vermelho. Pontos representam os fatores calculados por dia do experimento, barras e quadrados representam desvio padrão e mediana.....	60
Figura 22	- Fatores de emissão de elementos (a), MP, OC, EC (b) e íons solúveis em água (c) para HDVs (2018), com MP _{2,5} em azul e	

MP ₁₀ em vermelho. Pontos representam os fatores calculados por dia do experimento, barras e quadrados representam desvio padrão e mediana.....	61
Figura 23 - Fatores de emissão da frota veicular da RMSP em porcentagem da fração fina (MP _{2,5}) e grossa (MP _{2,5-10}) para elementos e íons solúveis em água.	63
Figura 24 - Frações (mediana) de cada composto químico das emissões das frotas veiculares (LDV à esquerda e HDV à direita) devido à ressuspensão de poeira do solo, tanto geogênico quanto do pavimento, durante o Experimento dos Túneis. As frações estão divididas por moda de emissão e a barra de erro representa o desvio padrão. Utilizou-se o AI como elemento referência do solo.	64
Figura 25 - Composição da habilitação da frota veicular para o uso de combustíveis. Frota veicular registrada em São Paulo, em outubro de 2019. Fonte de dados: DETRAN.	66
Figura 26 - Análise de cluster da matriz de correlação dos compostos oriundos das análises químicas do Experimento dos Túneis, para emissão de MP _{2,5} por LDVs.	68
Figura 27 - Correlações não lineares de Spearman dos íons solúveis em água, elementos, carbonos e da concentração de particulado, produzidos internamente nos túneis, em relação à susceptibilidade magnética. Na figura, apenas as correlações com p-valor menor do que 0,1 foram apresentadas.	72
Figura 28 - Modelo de distribuição de coercividades das partículas analisadas no interior do experimento dos túneis. Duas populações foram encontradas, uma (A) com coercividade e proporção baixas e com dispersão alta, e outra (B) com coercividade e proporção altas e dispersão mais baixa.....	73
Figura 29 - Modelo de distribuição de coercividades das partículas analisadas no exterior do experimento dos túneis. Observa-se as mesmas populações presentes no interior dos túneis, porém com maior variabilidade.....	74
Figura 30 - King plot das amostras do Experimento dos Túneis. As escalas dos gráficos são correspondentes para permitir a comparação de ângulos.	75
Figura 31 - Day plot das amostras do Experimento dos Túneis.....	77
Figura 32 - Momento de dipolo característico da população SP em relação a razão da coercividade remanente e a coercividade das amostras do Experimento dos Túneis. O eixo x encontra-se em escala logarítmica com base 10, tal qual no Day plot, e o eixo y encontra-se em escala logarítmica com base 3 devido à proporcionalidade cúbica entre o momento de dipolo SP e o diâmetro do grão.....	78

Figura 33 - Comparação de diâmetros modelados para a população de grãos SP presentes no MP coletado durante o Experimento dos Tuneis. O cálculo do diâmetro se baseia na equação $\mu_{SP} = MsV$ (A. S. Leite et al., 2018), e as magnetizações do ferro (α) metálico (Matsumoto et al., 2020), da magnetita (A. S. Leite et al., 2018), magnhemita (Chen & Zhang, 2018), titanomagnetita (Hethnawi et al., 2023), hematita (Tadic et al., 2014) e goethita (Brok et al., 2014) para grãos esféricos de tamanhos 8, 8, 20, 35, 8 e 6 nm cada (os mais próximos do tamanho esperado encontrados na literatura).	79
Figura 34 - Mapa da localização do ponto de coleta do Experimento dos 100 dias, e de outros pontos de interesse na região. O mapa encontra-se disponível on-line no link https://shorturl.at/doLRW . Mapa base: Google My Maps.....	80
Figura 35 - Série temporal das variáveis meteorológicas no período do experimento dos 100 dias.....	82
Figura 36 - Annulus da frequência (a) e média (b) da velocidade do vento, e rosa dos ventos (c) durante o experimento dos 100 dias.	83
Figura 37 - Annulus horário da frequência dos ventos (acima) e distribuição dos dados de velocidade do vento (abaixo) antes e depois do começo de agosto.....	84
Figura 38 - Temperatura horária (acima), média móvel de 24 h (meio) e delta com atraso de 24 h (abaixo), durante o experimento dos 100 dias. O delta evidencia os eventos de entrada de frente fria, sendo 6 de classificados como de interesse.....	85
Figura 39 - Diferença da concentração calculada de elementos (mais impactados) antes e depois da troca de filtros (linha vermelha) durante o Experimento dos 100 Dias.....	86
Figura 40 - Completude de dados cima do limite de determinação no Experimento dos 100 Dias. Cada amostra acima do limite de determinação está representada por um retângulo cinza. À direita há um gráfico da porcentagem de completude do dado no tempo, com o dia menos completo e o dia mais completo evidenciados.	87
Figura 41 - Composição do MP _{2,5} das amostras selecionadas para análise no Experimento dos 100 Dias. Cores em função do número atômico do elemento para melhor.	87
Figura 42 - Principais fontes de emissão do material particulado em São Paulo desde 1983 (em porcentagem) segundo estudos de modelos receptores. Os anos indicados com asteriscos são correspondentes a coletas realizadas fora do campus central da USP, na Faculdade de Medicina da USP. Os dados foram retirados de F. Andrade et al. (1994), Sánchez-Ccoyllo & de Fatima Andrade (2002), Castanho & Artaxo (2001), Oyama &	

Andrade (2010), Hetem & Andrade (2014) e Emygdio et al. (2018).	89
Figura 43 - Análise de correlação relativa. Os cortes no dendrograma se referem ao número de dimensões latentes calculados pelos métodos Minimum Average Partial (MAP, linha preta) e a variância explicada escalada (VEE, linha cinza). Além disto, as linhas tracejadas mostram as distâncias de correlação referentes à variância explicada em porcentagem. O dendrograma é calculado juntando o par de elementos com maior correlação de Pearson, então juntando-os em uma nova variável que corresponde à massa dos elementos somada. Realizamos esse processo até ter a soma total dos elementos analisados nas amostras.	91
Figura 44 - Análise de componentes principais (PCA) dos dados químicos do Experimento dos 100 dias, calculados para 7 (definido pelo MAP) e 4 (definido pelo VEE) componentes. A PCA utilizou a rotação varimax e os dados foram normalizados antes do cálculo.....	93
Figura 45 - Análise de fatoração de matriz não-negativa (NNMF) dos dados químicos do Experimento dos 100 dias, calculados para 7 (definido pelo MAP) e 4 (definido pelo VEE) componentes. A NNMF utilizou a inicialização NNDSVD e, diferentemente da PCA e FA, os dados são normalizados entre 0 e 1 antes do cálculo.....	96
Figura 46 - Perfil químico dos fatores calculados pelo modelo do PMF. O perfil químico é apresentado em porcentagem relativa. Pontos vermelhos representam o modelo de referência adquirido nas primeiras 20 rodadas. As barras cinzas apresentam a média de 100 bootstraps calculados com base no modelo, com o desvio padrão apresentado pela linha preta.	100
Figura 47 - Perfil temporal dos fatores calculados pelo modelo do PMF. O perfil do modelo de referência está representado pela linha cinza, enquanto o desvio padrão dos 100 bootstraps encontra-se em azul e a faixa de alterações do displacement se encontra em laranja.	101
Figura 48 - Comparação entre a contribuição do terceiro fator do PMF lato (acima) com a razão entre preços de etanol e gasolina (linha azul, abaixo) na cidade de São Paulo. O etanol é preferencialmente utilizado quando seu valor está abaixo de 70% do preço da gasolina (linha preta). O momento da queda o terceiro fator está indicado pela linha vermelha tracejada. Tal momento coincide com o cruzamento da média móvel centrada de sete dias (linha laranja) no limiar de 70%. Fonte	

	dos dados de preço de vendas de combustíveis: Associação Nacional do Petróleo.....	102
Figura 49 -	Diagrama de similaridade entre o perfil químico das frotas de LDVs (azul) e HDVs (vermelho) e o perfil dos fatores calculados pelo PMF. Os pontos transparentes se referem aos perfis de emissão calculados para cada dia válido no Experimento dos Túneis, e os pontos opacos são a mediana das distâncias, com o desvio padrão como barra de erro. A zona verde é correspondente à zona de compatibilidade dos perfis.....	107
Figura 50 -	Perfil químico dos fatores calculados pelo modelo químico-magnético do PMF com separação do Fe em FeA e FeB (em destaque), referentes as populações magnéticas encontradas no Experimento dos Túneis. Ordem dos fatores alterada para refletir os resultados anteriores. Descrição tal qual Figura 46.	110
Figura 51 -	Uso de “low-cost sensors” (e variações) na literatura mundial em língua inglesa, de 1950 a 2019. Calculado via Google Books Ngram Viewer, utilizando o corpus “English (2019)” e smoothing = 0. Tecnicamente esta busca não especifica sensores de qualidade do ar, porém estes são os dominantes no termo, logo esta análise tem validade no contexto.	113
Figura 52 -	Dados após (esquerda) e antes (direita) da calibração de câmara dos monitores de baixo custo (WokingGreens). As variáveis dentro da câmara (umidade relativa, temperatura e partículas) foram controladas individual e simultaneamente para criar cenários variados de calibração. A temperatura e a umidade relativa foram as variáveis escolhidas para calibração, pois afetam a estrutura e a geometria interna dos sensores por expansão e contração térmica, e o tamanho das partículas por condensação. Reproduzido de Kamigauti et al. (2024).	120
Figura 53 -	Localização dos monitores de baixo custo em Woking, Reino Unido. Os locais estão representados pelo círculo vermelho numerado. As principais pontes estão indicadas em azul. A estrada M25 fica a nordeste e a estrada A3 fica a sudeste. A estrada M3 não está no mapa. Reproduzido de Kamigauti et al. (2024).....	121
Figura 54 -	Esquema da construção do modelo utilizado nos monitores de baixo custo de Woking. Adaptado de Kamigauti et al. (2024).....	122
Figura 55 -	Comparação entre os valores de MP_1 previstos pelo modelo (eixo y) e os valores reais (eixo x) no conjunto de dados de avaliação. A cor dos pontos é proporcional à densidade dos pontos. A linha tracejada é a linha 1:1. A arquitetura da rede	

(número de neurônios por camada e a taxa de dropout) estão no canto superior direito no formato.	123
Figura 56 - Média de MP_1 em Woking, Reino Unido, no período do estudo. As localizações dos monitores de treinamento são representadas por pontos azuis e os monitores de avaliação estão representados em vermelho.....	124
Figura 57 - Resumo gráfico das conclusões da tese. Frota veicular (acima): definimos elementos característicos do escape, freios e pneus da frota de veículos leves e pesados. Fontes de emissão (meio): quantificamos as principais fontes de emissão de $MP_{2,5}$ na região da USP (frota veicular em preto, frota usuária de etanol em verde, emissões potencialmente industriais em roxo, ressuspensão da poeira do solo em marrom e queima de biomassa em vermelho). Novas tecnologias (abaixo): exploramos e demonstramos as possibilidades do uso de sensores de baixo custo e aprendizado de máquina para ampliar a representatividade de estudos de meteorologia ambiental.	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Fatores de emissão de MP (mg/km) da RMSP durante os anos. Os dados referentes aos anos de 2004 (Sánchez-Ccoyllo et al., 2009), 2011 (Pérez-Martínez et al., 2014), e 2018 são referentes à série de estudos de túneis do LAPAt. O dado de 2014 é referente ao estudo realizado na EACH, próximo à rodovia (Benatti et al., 2022).....	56
Tabela 2 - Composição química das principais origens do MP veicular segundo a matriz de correlação dos fatores de emissão.....	69
Tabela 3 - Candidatos de fontes para o Experimento dos 100 Dias. Candidatos calculados pelo DeltaSA do JRC, utilizando os perfis calculados com o PMF. A tabela contém, para cada fator, o nome da fonte candidata, a distância de Pearson (DP), o intervalo de confiança de 95% da DP (IC-DP), a distância de identidade padronizada (DIP), o intervalo de confiança de 95% do DIP (CI-DIP), o número de fontes existentes nos inventários utilizadas na análise (# Fontes) e a média do número de elementos utilizados nos cálculos para cada fonte (Média elem.). As fontes candidatas são ordenadas pelo aumento da soma quadrática das distâncias estatísticas. Fontes mais distantes do que a média de todas as fontes dos inventários (TaF) não são apresentadas.....	104
Tabela 4 - Principais fontes de MP _{2,5} na Cidade Universitária em São Paulo no segundo semestre de 2018.	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Campo alternado (ing.: <i>Alternating field</i>)
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil
AQMA	Area de manejo da qualidade do ar (ing.: <i>Air Quality Management Area</i>)
ARM	Magnetização remanente anisterética (ing.: <i>Anhysteretic remanent Magnetization</i>)
BS-DISP	<i>Bootstrap-Displacement</i>
CCR	Grupo CCR RodoAnel
CERC	<i>Cambridge Environmental Research Consultants</i>
CESAM	Centro de Estudos do Ambiente e do Mar
CET	Companhia de Engenharia de Tráfego
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CMB	Balanço químico de massa (ing.: <i>Chemical Mass Balance</i>)
CNC	Controle numérico computadorizado
COP	Conferência das Partes (ing.: <i>Conference of Parties</i>)
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito
DIP	Distância de identidade padronizada
DP	Distância de Pearson
ECMWF	<i>European Centre for Medium-Range Weather Forecasts</i>
FA	Análise de fatores (ing.: <i>Factor Analysis</i>)
FDM	<i>Fused Deposition Modeling</i>
FE	Fator de emissão
FORC	Curva de reversão de primeira ordem (ing.: <i>First order reversal curve</i>)
GC-MS	Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (ing.: <i>Gas coupled mass spectrometer</i>)
GET	<i>Géosciences Environnement Toulouse</i>
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GNL	Gás natural liquefeito
GNV	Gás natural veicular
HDV	Veículo pesado (ing.: <i>Heavy-duty Vehicle</i>)
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (ing.: <i>Inductively coupled plasma mass spectrometer</i>)
IDE	Ambiente de desenvolvimento integrado (ing.: <i>Integrated development environment</i>)
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IQ	Instituto de Química

IRM	Magnetização remanente isoterma (ing.: <i>Isothermal remanent magnetization</i>)
JRC	<i>Joint Research Centre</i>
LabMicro	Laboratório de Micrometeorologia
LAPAt	Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos
LDV	Veículo leve (ing.: <i>Light-duty Vehicle</i>)
LQA	Laboratório de Química Atmosférica
LU	Fatorização LU (ing.: <i>Lower-upper factorization</i>)
MAP	Parcial média mínima (ing.: <i>Minimum average partial</i>)
MD	Multi-domínio magnético (ing.: <i>magnetic multi-domain</i>)
MP	Material Particulado
MP ₁₀	Material Particulado na moda de 0 a 10 µm de diâmetro aerodinâmico
MP _{2,5}	Material Particulado na moda de 0 a 2,5 µm de diâmetro aerodinâmico
MQ	Modelo químico
MQM	Modelo químico-magnético
NMF	Fatoração de matriz não-negativa (ing.: <i>Non-negative matrix factorization</i>)
NNDSVD	Decomposição em valores singulares duplo (ing.: <i>Nonnegative double singular value decomposition</i>)
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PCA	Análise de componentes principais (ing.: <i>Principal components analysis</i>)
PLA	Ácido poliláctico (ing.: <i>Polylactic acid</i>)
PMF	Fatoração de matriz positiva (ing.: <i>Positive Matrix Factorization</i>)
POLI	Escola Politécnica
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PSD	Pseudo domínio simples magnético (ing.: <i>Magnetic pseudo-single domain</i>)
R ²	Coefficiente de determinação
RMSE	Raiz do erro quadrático médio (ing.: <i>Root mean square error</i>)
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SD	Domínio simples magnético (ing.: <i>Magnetic single domain</i>)
SIRM	Magnetização remanente isoterma de saturação (ing.: <i>Saturation isothermal remanent Magnetization</i>)
SL	<i>Stereo Lithography</i>
SMAPE	Erro percentual médio absolute simétrico (ing.: <i>Symmetric mean absolute percentage error</i>)
SP	Superparamagnético (ing.: <i>Superparamagnetic</i>)
SPCDM	<i>Superparamagnetic Concentration and Dipole Moment</i>
SVD	Decomposição em valores singulares (ing.: <i>Singular Value Decomposition</i>)

TOT	Transmitância termal-óptica (ing.: <i>Thermal-optical transmittance</i>)
U.S. EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UNESP	Universidade Estadual Paulista
UNFCCC	Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (ing.: <i>United Nations Framework Convention on Climate Change</i>)
USP	Universidade de São Paulo
USP-MAG	Laboratório de Paleomagnetismo da Universidade de São Paulo
VE	Variância explicada
VEE	Variância explicada escalada
VSM	Magnetômetro de amostra vibrante (ing.: <i>Vibrating Sample Magnetometer</i>)
WHO	Organização Mundial da Saúde (ing.: <i>World Health Organization</i>)

Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
B	Boro
Ba	Bário
Be	Berílio
Bi	Bismuto
Br	Bromo
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Ce	Cério
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
Cr	Cromo
Cu	Cobre
EC	Carbono elementar (ing.: <i>Elemental carbon</i>)
Fe	Ferro
H	Hidrogênio
K	Potássio
La	Lantânio
Li	Lítio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N	Nitrogênio
Na	Sódio
Ni	Níquel
NO _x	Monóxido e dióxido de nitrogênio

O	Oxigênio
OC	Carbono orgânico (ing.: <i>Organic carbon</i>)
P	Fósforo
PAH	Hidrocarboneto policíclico aromático (ing.: <i>polycyclic aromatic hydrocarbon</i>)
Pb	Chumbo
PC	Carbono pirolizado (ing.: <i>Pyrolized carbon</i>)
Rb	Rubídio
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
Si	Silício
Sn	Estanho
Sr	Estrôncio
Ti	Titânio
U	Urânio
V	Vanádio
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	A motivação zero: Impacto na saúde humana	1
1.2	O uso do etanol e os tipos de veículos em São Paulo	3
1.3	A Meteorologia e o magnetismo ambiental	6
1.4	Objetivos	8
2	Materiais, métodos experimentais e teoria físico-química dos métodos	9
2.1	Fontes de dados	9
2.2	Coleta e preparação de amostras de material particulado	10
2.3	Análises químicas	11
2.4	Análises magnéticas	13
2.5	Cálculos de Fatores de Emissão	26
2.6	Modelos Receptores	28
3	Frota veicular	42
3.1	O Experimento dos Túneis.....	42
3.1.1	Os túneis, suas imediações e a geologia local	43
3.1.2	Os dados químicos e magnéticos	48
3.2	As emissões ao longo do tempo	56
3.3	A composição e origem das emissões veiculares.....	59
3.4	As características magnéticas da emissão veicular	71
4	Fontes de emissão	80
4.1	O “Experimento dos 100 Dias” (campanha intensiva).....	80
4.1.1	Contexto meteorológico	81
4.1.2	Resultados das análises químicas.....	85
4.2	As fontes de MP deste a década de 80	88
4.3	As fontes do MP na Cidade Universitária em 2019.....	90
5	Novas tecnologias	113
5.1	O uso de Sensores de Baixo Custo e Justiça Ambiental	113
5.2	O uso do aprendizado de máquina para melhorar a representatividade dos sensores de baixo custo	119
6	Conclusão	125
	Referências	129

APÊNDICE A	141
Material suplementar do capítulo 3.1.1 Os túneis, suas imediações e a geologia local	141
Material suplementar do capítulo 3.1.2 Os dados químicos e magnéticos	143
Material suplementar do capítulo 3.3 A composição e origem das emissões veiculares.....	145
Material suplementar do capítulo 4.1.1 Contexto meteorológico	148
Material suplementar do capítulo 4.3 As fontes do MP na Cidade Universitária em 2019.....	151

1 Introdução

1.1 A motivação zero: Impacto na saúde humana

Considerando que 5 das 6 maiores causas de morte em 2019 são diretamente relacionadas com o sistema cardiorrespiratório (WHO, 2020), não é surpreendente que a poluição do ar seja um dos problemas mais importantes da humanidade atualmente. Dados de 1990 a 2015 mostram que 4.2 milhões de pessoas morrem anualmente por conta da poluição do ar ambiente no mundo (Cohen et al., 2017). 103,1 milhões de anos de vida sadia são perdidos pela poluição por ano. Além disso, países pobres e emergentes apresentaram o maior aumento de poluição no período, o que pode estar ligado com o desenvolvimento econômico deles.

Dentre todos os poluentes atmosféricos, o material particulado (MP) se destaca pela sua complexidade, pois sua composição química pode ser extremamente variada a depender da sua fonte de emissão e os processos físico-químicos e de transporte que as partículas foram envolvidas na própria atmosfera. Além da composição química, existem aspectos físicos que também são função da história da partícula. Na meteorologia ambiental, existe um grande esforço para caracterizar as fontes de emissão do MP uma vez que elas são a única variável que podemos intervir diretamente em nível de saúde pública através de regulamentações. Além do controle, entender a composição das partículas nos permite diferenciar o impacto delas na saúde humana. Por exemplo, um conjunto de partículas de Si em suspensão, com diâmetro aerodinâmico entre 0 e 10 μm (MP_{10}) tem poder de penetração menor no sistema respiratório e é menos carcinogênico do que partículas finas compostas por Pb, com diâmetro aerodinâmico menor do que 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$).

A complexidade do MP faz com que ele tenha um amplo impacto na saúde humana. Existem evidências de que, na América Latina, a exposição de curto-prazo ao $\text{MP}_{2,5}$ está significativamente associada com o aumento do risco de mortalidade por problemas no sistema cardiorrespiratório (Fajersztajn et al., 2017). Especialmente para São Paulo, entre 1991 e 1994, estima-se que no mínimo 28.212 anos da população foram perdidos ou impactados por deficiências devido à exposição à poluição do ar, considerando apenas doenças respiratórias em crianças e respiratórias e cardiovasculares em idosos (Miraglia et al., 2005). Além disso, o MP pode gerar câncer (U.S. EPA, 1993; Villeneuve et al., 2011), disfunção cognitiva (Basagaña et al., 2016; Power et al., 2011; Seifi et al., 2022; Weuve et al., 2012), Doença de Alzheimer e demência (Maher, 2019; Maher et al., 2016; Tsai et al., 2019), entre outras doenças. Estudos também indicam a possibilidade de doenças renais (Rasking et al., 2022; Sanches et al., 2023; Yuan et al., 2022). Isto implica que se impactou muito mais do que 28 mil anos de vida da população paulista neste período de 4 anos devido à poluição do ar.

Em termos de mortalidade, São Paulo apresenta um aumento de 1,22% na mortalidade (por todas as causas) para cada 10 μg de aumento de MP_{10} , comparado a 0,44% em média para 598 cidades, cuja grande maioria está localizada no norte global (Liu et al., 2019). Além disto, o impacto do MP na saúde da população não se dá de forma igualitária, afetando mais intensamente a saúde da população pobre e com menos estudo na cidade (M. Martins et al., 2004).

1.2 Políticas públicas sobre emissões veiculares em São Paulo e o uso do etanol

Muitas pessoas confundem matriz energética com matriz elétrica. Matriz elétrica corresponde à infraestrutura de um local utilizada para gerar e gerir energia elétrica, enquanto a matriz energética se estende para todos os tipos de energia, sendo uma delas a energia utilizada pela frota veicular. O Brasil tem uma das matrizes elétricas mais limpas do mundo, porém sua matriz energética ainda utiliza de muitos recursos não renováveis, principalmente por conta da mobilidade urbana (EPE, 2020). Além disto, o Brasil é um grande produtor de petróleo, principalmente após a descoberta da camada pré-sal, porém quase metade do petróleo produzido é exportado (em 2022; Agência Nacional do Petróleo (2023)), o que acaba mascarando sua contribuição para crise climática na contramão do desenvolvimento sustentável mundial (Kamigauti et al., 2023). Isto torna a frota veicular um potencial protagonista da transição energética para uma matriz renovável. O uso de biocombustíveis é um dos maiores diferenciais que o Brasil tem diante do cenário mundial. O país produz cana de açúcar há quase 500 anos (o primeiro engenho de cana foi criado em 1533; D'Agostini et al., 2009), porém dois momentos importantes definiram o uso de biocombustíveis no país: o Programa Nacional do Álcool (Proálcool, Decreto nº 76.593/1975) e a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio, Lei nº 13.576/2017).

O Brasil já contava com veículos movidos à álcool desde os anos 20 (E. T. de Andrade et al., 2009), porém, o preço baixo da gasolina era impeditivo para o desenvolvimento de biocombustíveis. Este cenário mudou com a Guerra do Yom Kippur que causou a Crise do Petróleo de 1973. Como reação à crise, o Proálcool foi criado em 1975 durante a ditadura militar (Barros, 2007; E. T. de Andrade et al., 2009). O foco do programa era melhorar a independência do capital brasileiro frente ao mercado do petróleo mundial, majoritariamente controlado pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), organização da qual o Brasil não faz parte. O Proálcool instituiu uma série de incentivos à produção nacional e iniciou a regulamentação do álcool para combustível automobilístico via o Instituto do Álcool e Açúcar. Criou-se o álcool anidro utilizado para misturar na gasolina e o álcool combustível para ser diretamente utilizado pelo setor automobilístico. Isto acarretou a venda de carros novos em 1958 ser composta de mais de 95% de carros movidos à álcool em 1958 (Barros, 2007).

No Rio de Janeiro, em 1992, houve a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento (conhecida por muitos nomes, como por exemplo Rio 92 ou Eco-92), onde foi criada a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima (UNFCCC, do inglês United Nations Framework Convention on Climate Change). A UNFCCC tem como objetivo frear o desenvolvimento das mudanças climáticas para prevenir danos ao meio ambiente. A UNFCCC não contém

regulamentações, porém, prevê uma série de atualizações definidas pelas Conferências das Partes (COP, do inglês Conference of Parties).

Os esforços da UNFCCC culminaram no Protocolo de Quioto em 1997, que estabeleceu uma série de compromissos para a luta contra as mudanças climáticas, ratificada por 192 estados, sendo não ratificada apenas pelos Estados Unidos. Após isto, em 2006, foi lançado o Relatório Stern, um estudo encomendado pelo governo Britânico, coordenado pelo antigo economista chefe do Banco Mundial, Nicholas Herbert Stern. O Relatório Stern analisa as mudanças climáticas pela perspectiva econômica e conclui que as mudanças climáticas são “a maior falha do mercado mundial já vista” (Stern, 2007), criando um incentivo econômico para a luta contra as mudanças climáticas.

No final de 2009 aconteceu a COP15 quando o Brasil assinou o Acordo de Copenhague, onde o país definiu uma meta de redução de emissões de gases de efeito estufa em 38,9% até 2020. O acordo foi implementado no Brasil, criando o Fundo Nacional para Mudanças Climáticas e a Política Nacional para Mudanças Climáticas, que impactou diretamente o planejamento energético do país na época (Kamigauti et al., 2023). Em 2015 foi realizada a COP21, que gerou o Acordo de Paris, onde se definiu a meta limite de 2 °C para o aquecimento global. O compromisso brasileiro no acordo foi fonte direta de diversas políticas internas, entre elas o RenovaBio em 2017, criando uma forte oportunidade para a sustentabilidade o planejamento energético brasileiro (Kamigauti et al., 2023).

O RenovaBio tem como primeiro objetivo contribuir para o atendimento aos compromissos do Acordo de Paris. Para tal, ele busca promover a expansão da produção e do uso de biocombustíveis em toda matriz energética. O RenovaBio funciona com base em um sistema de créditos de descarbonização, onde produtores e importadores de biocombustíveis certificados geram o crédito, que é repassado para as distribuidoras. As distribuidoras por sua vez recebem anualmente metas individuais compulsórias de créditos. Em 2020, os créditos entraram em negociação na bolsa de valores, para se tornarem alvo de investidores externos, aumentando o valor dos créditos. Segundo o sistema “Índices on Demand” da B3, em 2020, inicialmente, o valor de 1 crédito de descarbonização (equivalente a uma tonelada de carbono não emitida) era R\$50, enquanto em primeiro de julho de 2023, o valor era R\$128,44.

É no contexto do RenovaBio que a frota veicular analisada no “Experimento dos Túneis”, feito em 2018, está inserido. No ano, a venda de álcool combustível se equiparou à gasolina, pela primeira vez desde 2009 (Pereira, Nogueira, et al., 2023). Em especial, em outubro, mês em que se iniciou o experimento, o preço da gasolina comum alcançou o valor máximo durante a administração Dilma-Temer. Isto implica em um cenário onde se pode considerar a maior parte da frota flex-fuel (que possui motores que utilizam tanto gasolina quanto etanol) como usuária de álcool combustível (Salvo, 2018). Em 2018 havia mais de 7,3 milhões de veículos em

operação(CETESB, 2019), sendo 74% automóveis, 11% veículos comerciais, 2% caminhões, 1% ônibus e 12% motocicletas (Figura 1). A frota potencial usuária de etanol corresponde a 69,8% do total de veículos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP).

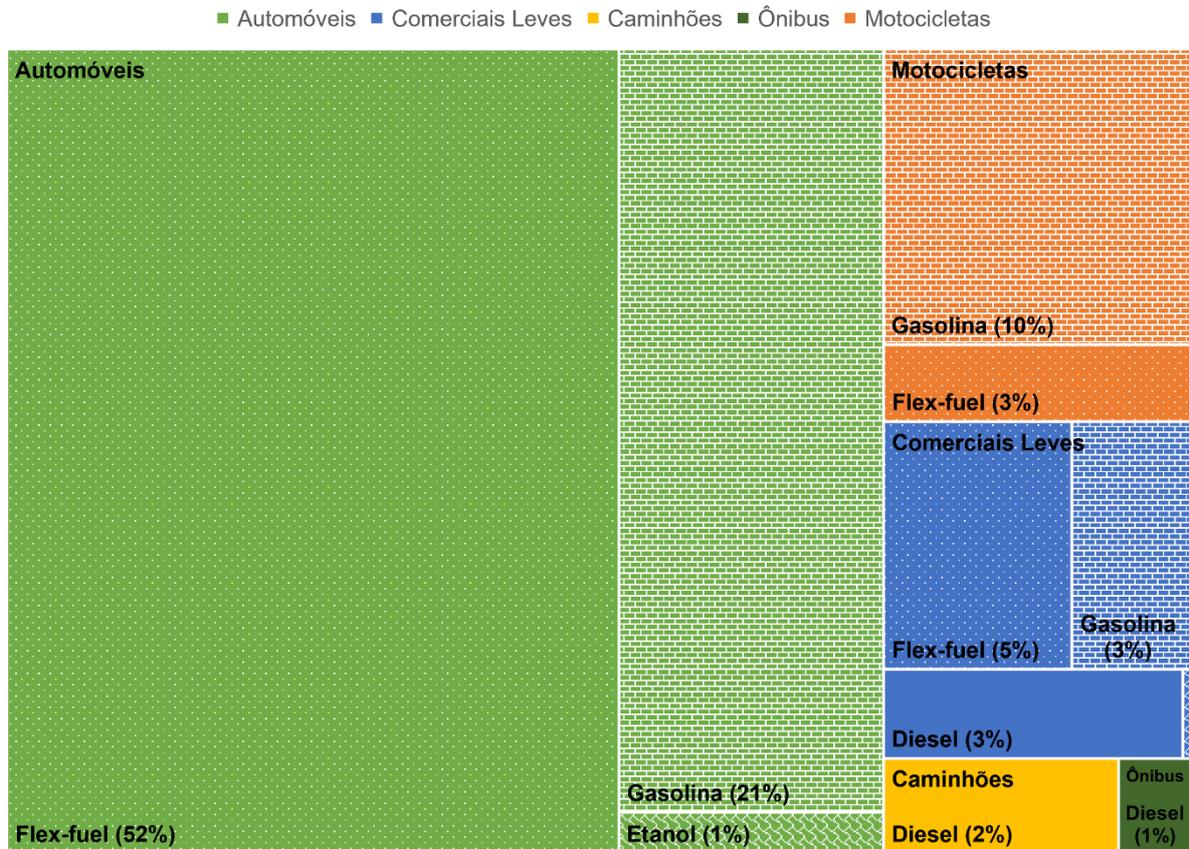


Figura 1 - Composição da frota veicular operante na Região Metropolitana de São Paulo em 2018. Comerciais Leves à etanol (0.1%) não está grafado pela pequena participação. Dados de CETESB (2019).

1.3 O Estado da arte da meteorologia e o magnetismo ambiental

A qualidade do ar é estudada na metrópole paulista desde a década de 60, com o MP como poluente de preocupação desde o princípio (M. de F. Andrade et al., 2017; CETESB, 2018). Estudos focados em caracterizar e quantificar as fontes de emissão de MP na cidade se iniciaram com os inventários de fontes de emissão, mas se modernizaram a partir do uso de modelos estatísticos baseados em informações presentes no receptor, independente do conhecimento prévio sobre as fontes. Tais modelos são denominados modelos receptores.

A primeira aplicação dos modelos receptores na cidade foi feita com dados de 1989, utilizando uma análise de componentes principais absolutas (F. Andrade et al., 1993). Do começo dos anos 90 até hoje, o campo de estudo de caracterização de fontes de emissão se desenvolveu e se padronizou. Atualmente, o modelo mais utilizado para estudos do gênero é o *Positive Matrix Factorization* (PMF) (Norris et al., 2014) da agência de proteção ambiental estadunidense (EPA). Basicamente, o PMF é a junção de um modelo receptor moderno com um conjunto de ferramentas de análise de qualidade do resultado do modelo. O uso do PMF incentivou o aumento da qualidade dos estudos, servindo como padrão de qualidade para área.

A qualidade de um estudo de caracterização de fontes depende de muitos fatores. Um deles é a relação sinal ruído das análises feitas no MP (Norris et al., 2014). Esta relação é normalmente proporcional à massa da amostra, que por sua vez é função da concentração de MP na atmosfera, tempo de coleta e fluxo do amostrador. Isto pode gerar tendência de piora na qualidade da modelagem com o passar dos anos, uma vez que a concentração do MP em São Paulo está diminuindo (M. de F. Andrade et al., 2017) e se considerarmos que os equipamentos não mudam. Outro ponto importante para a qualidade do resultado de um modelo receptor é haver traçadores que consigam caracterizar todas as fontes de maneira suficiente (C. Thomas Coulter, 2004). Além disto, a cidade não é estática, e suas fontes são impactadas pelos próprios estudos de caracterização, que motivam políticas públicas de restrição de emissões, e pelo desenvolvimento socioeconômico, como a saída da indústria e a ocupação horizontal e crescimento populacional da cidade que gera mais mobilidade urbana (M. de F. Andrade et al., 2017). O crescimento do uso de veículos na cidade colocou como protagonista uma fonte de emissão extremamente complexa em termos de composição química e utilizada em todos os processos da cidade, o que dificulta muito a separação entre as emissões veiculares e outras fontes da cidade. Isto motiva uma constante atualização da caracterização das fontes de MP em São Paulo, junto de uma busca por opções experimentais que melhorem a qualidade dos resultados de modelos receptores.

Paralelamente, o campo de estudo de magnetismo ambiental nasce a partir do paleomagnetismo. O magnetismo ambiental busca a aplicação da teoria e técnicas originalmente utilizadas para inferência de mudanças no ambiente em eras distantes,

em problemas ambientais do presente (Evans & Heller, 2003). Tais técnicas são baseadas na análise de propriedades magnéticas de rochas e sedimentos. Estudos de magnetismo ambiental inicialmente exploraram cenários que deixam registros em rochas e sedimentos, como a poluição da água que altera os sedimentos do fundo de lagos e rios. Entretanto, com o passar dos anos grupos de pesquisa começaram a explorar amostras de outras naturezas, como folhas e cascas de árvores e o MP coletado em filtros (A. da S. Leite et al., 2021, 2022; Locosselli et al., 2020; Spassov et al., 2004). Isto permitiu a análise das propriedades magnéticas da poluição atmosférica. Entretanto, ainda não há equipamentos próprios para estes estudos, nem protocolos e desenhos experimentais bem estabelecidos.

O estudo da poluição atmosférica no magnetismo ambiental ainda é uma área recente, com o primeiro trabalho de revisão que une a literatura da meteorologia ambiental e magnetismo ambiental feito por Gonet & Maher (2019a). O único trabalho já publicado que utiliza propriedades magnéticas no PMF foi realizado por Wang et al. (2018), mas o contexto do estudo é a investigação de poluição do solo, não atmosférica. A aplicação se deu pelo uso direto das propriedades, sem alterá-las para que tenham unidade de massa. Isto impede o uso do PMF para fracionar a contribuição das fontes de emissão. Além disto, as análises de qualidade não foram aplicadas. Outros estudos utilizaram o PMF de forma a complementar as análises magnéticas (Abbasi et al., 2020), ou desenvolveram modelos próprios para propriedades magnéticas (Spassov et al., 2004).

1.4 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é investigar a contribuição das fontes de material particulado (MP) em São Paulo com o uso de técnicas de magnetismo ambiental associadas com os Modelos Receptores. Para isto, o trabalho se divide em três partes: (i) a caracterização das emissões da frota veicular da cidade, (ii) a determinação das principais fontes de emissão de MP e (iii) a exploração de novas tecnologias.

As partes se subdividem nas seguintes etapas:

1. Caracterização das emissões da frota veicular da cidade
 - a. Coleta do MP dentro e fora de dois túneis na cidade
 - b. Caracterização química e magnética das amostras
 - c. Definição de elementos químicos característicos para as diferentes origens do MP veicular
 - d. Caracterização magnética do MP veicular
2. Determinação das principais fontes de emissão de MP
 - a. Coleta de MP ambiental em campanha intensiva
 - b. Comparação de diversos modelos receptores
 - c. Comparação dos resultados com inventários internacionais
 - d. Comparação dos resultados com os perfis químicos da frota veicular
 - e. Utilização de variáveis magnéticas na modelagem
3. Exploração de novas tecnologias
 - a. Identificar desafios e oportunidades em projetos que utilizam sensores de baixo custo
 - b. Aplicação de aprendizado de máquina em redes de monitoramento da qualidade do ar de baixo custo

Esta tese possui a seguinte estrutura: No capítulo “1 Introdução” apresentamos contextos históricos gerais relevantes para o trabalho. No capítulo “2 Materiais, métodos experimentais e teoria físico-química dos métodos” seguimos com a apresentação dos materiais e métodos utilizados na pesquisa, e a teoria fundamental das principais análises utilizadas. Após isto, no capítulo “3 Frota veicular”, descrevemos as emissões de MP da frota veicular de São Paulo, tanto no aspecto químico quanto no magnético, com ênfase nas distinções entre os processos que geram as partículas. E seguida, no capítulo “4 Fontes de emissão”, calculamos a contribuição e o perfil químico das principais fontes de MP na região da Cidade Universitária utilizando dados químicos e magnéticos, além do perfil químico obtido no capítulo anterior. No capítulo “5 Novas tecnologias”, exploramos duas soluções para melhorar a representatividade deste tipo de estudo: sensores de baixo custo e o aprendizado de máquina. Por fim, no capítulo “6 Conclusão” apresentamos as conclusões gerais do trabalho.

2 Materiais, métodos experimentais e teoria físico-química dos métodos

Este capítulo apresenta todos os materiais e fontes de dados utilizados no trabalho, metodologias de coleta, preparação e quantificação das amostras, e a teoria base das análises magnéticas e modelos receptores.

2.1 Fontes de dados

Dados de variáveis meteorológicas do IAG foram gentilmente cedidos pelo Laboratório de Micrometeorologia (LabMicro) coordenado pelo professor Amauri Pereira de Oliveira. Dados de contagem veicular foram adquiridos utilizando um contador de veículos automatizado no Túnel Jânio Quadros, e pelos dados de pedágio no Túnel Rodoanel 2. Dados de vendas de combustíveis foram coletados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP). Dados de habilitação de veículos ao uso de combustíveis foram coletados pelo Departamento Estadual de Trânsito (DETRAN). Dados de poluição em diversos pontos da cidade foram disponibilizados pela CETESB (no sistema QUALAR), e extraídos utilizando a biblioteca qualR.py. Cartas sinóticas foram adquiridas no sistema do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Dados de sensores de baixo custo em Woking (Reino Unido) foram gentilmente cedidos pela rede de monitoramento do *Woking Greens Party*, coordenada por Nigel Ridgeon. Dados de campos meteorológicos sobre Woking foram extraídos do modelo ERA5 do *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF) utilizando o sistema CDS do ECMWF. Dados de ruas de Woking e região foram adquiridos do *Ordinance Survey*.

2.2 Coleta e preparação de amostras de material particulado

Nos experimentos realizados nesta pesquisa, utilizamos amostradores de alto volume do modelo Hi-Vol (Energética, Brasil). Os amostradores de alto volume coletam o material particulado nas modas MP10 e MP2.5 utilizando impactadores com operação a 113 L/min. A entrada do aparelho se encontra a cerca de 1,6m acima do chão. No caso das coletas no interior dos túneis, os aparelhos foram posicionados o mais distante possível das vias, ficando ao menos à 10 metros de distância do centro das vias. Especialmente, no caso do Túnel Rodoanel 2 (TRA), os amostradores foram posicionados no vão de acesso entre os dois túneis, pois o túnel conta com uma perfuração para cada direção da via. O vão de acesso era originalmente fechando por portões, porém a CCS gentilmente fez aberturas removendo placas dos portões permitindo a circulação do ar. No caso da campanha intensiva, as coletas foram realizadas no terraço do IQ. Detalhes dos locais de coleta e dados obtidos são discutidos nos capítulos seguintes.

Devido à alta vazão, a massa do MP coletado é alta comparada com outros métodos de coleta, o que torna certas análises posteriores mais precisas, em especial das espécies presentes em baixas concentrações atmosféricas. O substrato utilizado para coleta foi o filtro de quartzo das marcas Whatmann (Reino Unido) nas coletas no interior dos túneis e na primeira metade da coleta intensiva, e Merck Millipore (Alemanha) na segunda metade da coleta intensiva. Além disto, os filtros do Hi-Vol têm uma grande área (20 x 25 cm), de forma que várias análises destrutivas podem ser feitas com o mesmo filtro, o que permite uma comparação robusta entre as análises.

A massa do MP é calculada pela subtração da gravimetria dos filtros antes e depois de cada coleta. Os filtros são condicionados por 24 horas em uma sala de temperatura e umidade controlada antes de cada pesagem. Após a coleta, os filtros foram dobrados no meio com o particulado para dentro e embalados em papel alumínio e armazenados em sacos plásticos herméticos. Após a segunda pesagem, eles foram armazenados em refrigeradores a 5 graus célsius. Após isto, foram cortados ao meio utilizando um cortador circular de plástico, onde uma metade foi reservada para análises magnéticas e a outra para análises químicas.

A amostragem de material particulado no interior dos túneis foi realizada pelo autor, sua orientadora, a equipe do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG, a equipe do Laboratório de Química Atmosférica (LQA) do Instituto de Química (IQ) da USP, com auxílio da CETESB e a empresa CCS, que tem a comissão do Túnel Rodoanel 2. A amostragem de material particulado na campanha intensiva foi realizada pelo Laboratório de Química Atmosférica do IQ.

2.3 Análises químicas

As análises químicas das amostras coletadas nesta pesquisa foram realizadas por diversos laboratórios de grupos de pesquisa na USP (Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos do IAG-USP, LAPAt; Laboratório de Química Atmosférica do IQ-USP, LQA; Laboratório de Química do IGC-USP, LQ-IGC; e o Laboratório de Física Atmosférica do IF-USP, LFA) e na Universidade de Aveiro, em Portugal (CESAM). Isto possibilitou a mais diversa caracterização de uma frota veicular já feita até o presente (Pereira, Kamigauti, et al., 2023).

Íons solúveis em água foram extraídos dos filtros utilizando água deionizada ultrapura (Milli-Q, Merck Millipore, USA) em uma mesa vibratória por 90 minutos. Os extratos foram filtrados (Millex-GV, 0.22 µm, PVDF) e analisados em um cromatógrafo iônico (Módulos 819, 830, 833, 818 e 820, Metrohm, Suíça). As análises seguiram o mesmo protocolo de Vasconcellos et al. (2010). Os íons foram analisados pela equipe do LQA sob liderança do Dr. Guilherme M. Pereira e orientação da Prof. Dr. Pérola Vasconcellos. Os elementos foram extraídos dos filtros coletados por meio de digestão ácida assistida por micro-ondas e sua determinação foi feita por espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Os elementos foram analisados pela equipe do LQ-IGC, sob supervisão do Prof. Dr. Thiago Nogueira.

O carbono orgânico (OC, do inglês organic carbon) e o carbono elemental (EC, do inglês elemental carbon) foram determinados por análise de transmissão térmica ótica (TOT, do inglês thermal optic transmission) utilizando um analisador de carbonos Sunset (Sunset Laboratory In., USA) seguindo o protocolo de temperatura de EUSAAR-2 de Cavalli et al. (2009). As análises foram conduzidas pela equipe do LFA, sob supervisão do Prof. Dr. Thiago Nogueira.

Os alcanos, alcenos e hopanos foram extraídos dos filtros por meio de extração ultrassônica (filtros Whatman MiniTM UniPrep, 0.2 µm, Whatman, USA) e quantificados em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS; Agilent MS 5975 e GC 7820A). Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, do inglês polycyclic aromatic hydrocarbons) e seus derivados foram quantificados em um GC-MS após extração ultrassônica. Para quantificar os compostos oxigenados, uma porção de cada filtro passou por extração ultrassônica e derivatização para formar éteres de trimetilsilil, seguida de análise por GC-MS. Informações sobre a qualidade das análises podem ser encontradas no material suplementar de Pereira et al. (2023).

Os cálculos das conversões para concentração do poluente na atmosfera utilizados no estudo são respectivos aos métodos de análise. Este estudo foca nos dados extraídos do ICP-MS, portanto, os cálculos referentes a ele serão explicitados aqui. Os demais métodos não diferem muito em suas naturezas quanto à conversão.

Detalhes dos métodos podem ser encontrados nos artigos referentes ao Experimento dos Túneis (Pereira, Kamigauti, et al., 2023; Pereira, Nogueira, et al., 2023).

O ICP-MS retorna um dado em ng do elemento por ml do extrato. Sendo P_{ICP-MS} a saída do ICP-MS, V_{ext} o volume do extrato do filtro, A_{ext} a área do filtro utilizada na extração, A_{filtro} a área coletada total do filtro, P^* a massa do elemento no filtro (no MP, do filtro branco, ou no total MP e substrato), e V_{ar} o volume de ar que passou pelo filtro durante a amostragem, A concentração do elemento na atmosfera P , é calculada da seguinte forma:

$$P^*[ng] = P_{ICP-MS}[ng/ml] \frac{V_{ext}}{A_{ext}} A_{filtro}$$
$$P_{MP}^*[ng] = P_{total}^*[ng] - P_{branco}^*[ng]$$
$$P[ng/m^3] = P^*[ng]/V_{ar}$$

A subtração do branco foi feita por marca de filtro. A massa do elemento no filtro branco foi definida pela mediana entre os brancos de cada marca. Isto naturalmente gera massas negativas no caso de uma amostra com pouca massa do elemento alvo, ou em elementos muito abundantes no substrato. Estas questões foram exploradas no capítulo seguinte sobre contexto dos estudos e descrições dos dados obtidos.

2.4 Análises magnéticas

O objetivo destas medidas foi procurar novas perspectivas para caracterizar fontes de emissão de MP. Parâmetros magnéticos são utilizados em diversos estudos na área de magnetismo ambiental (Evans & Heller, 2003) para rastrear o comportamento de diversas variáveis ambientais, como a poluição da água e do ar. Infelizmente, o magnetismo ambiental é uma área pouco difundida na meteorologia ambiental, logo este trabalho apresenta uma oportunidade de explicar os conceitos básicos de sua teoria de forma sucinta. Um esforço semelhante foi feito por Gonet e Maher (2019) em um artigo de revisão onde eles explicam conceitos de meteorologia ambiental para pesquisadores de magnetismo ambiental. Abaixo se encontra uma explicação da base do magnetismo de materiais, da escala atômica à macro.

Na escala atômica, a propriedade que gera o magnetismo é o número quântico spin. Isto foi provado experimentalmente em 1922 por Stern e Gerlach, que, ao disparar átomos de prata em um campo magnético não-homogêneo, os átomos foram defletidos de sua rota e atingiram uma placa se acumulando em uma distribuição com dois centros, correspondentes ao spin delas. Na escala atômica, elétrons habitam regiões ao redor de prótons chamadas orbitais. Tais orbitais são compostas de níveis de energia quantizados definidos pelo número quântico principal n natural, positivo, e diferente de zero. Cada nível de energia comporta sub níveis definidos pelo número quântico azimutal l , que vai de zero a $n-1$. Os subníveis 0, 1, 2, e 3 são nomeados s, p, d, e f. Cada subnível de energia comporta distribuições espaciais probabilísticas de elétrons. Essas regiões são definidas pelo número quântico magnético m_l . O número m_l vai de $-l$ a l contando o 0. Por fim, devido ao princípio de exclusão de Pauli, apenas dois elétrons podem habitar cada orbital, e eles precisam ter spins opostos. Na natureza, átomos tendem a ser encontrados eletricamente neutros. Desta forma, o número de elétrons esperados em um átomo coincide com o de prótons, e eles ocupam o átomo segundo os números atômicos, do menor para o maior.

A intensidade e direção do campo magnético é descrita pelo momento magnético \mathbf{m} , que é definido pelo quanto um campo magnético externo \mathbf{B} gera um torque $\boldsymbol{\tau}$ em um dipolo:

$$\boldsymbol{\tau} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}$$

Para o elétron, o vetor momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ gerado por um spin é dado pelo seu momento angular intrínseco \mathbf{J} ponderado pelas constantes naturais da carga ($-q$), massa (m), e o fator g do elétron:

$$\boldsymbol{\mu} = g \frac{-q}{2m} \mathbf{J}$$

O momento angular intrínseco J é quantizado de forma que tendo j como o spin do sistema:

$$J \in \{j\hbar, (j-1)\hbar, (j-2)\hbar, \dots, -(j-1)\hbar, -j\hbar\}$$

O estado de um sistema não pode ser descrito pelo vetor de momento angular, mas sim pela sua projeção em uma direção (Feynman et al., 2011). Assim, sendo a projeção na direção arbitrária z :

$$\begin{aligned}\mu_z &= -jg\mu_B \\ \mu_B &= \frac{q\hbar}{2m} \\ \mu_z &\cong \mp\mu_B\end{aligned}$$

Com μ_B sendo o magnéton de Bohr, a unidade de momento magnético fundamental. O spin do sistema j pode ser $-1/2$ ou $1/2$ para um elétron. Esta equação mostra a correspondência direta do campo magnético de um elétron em relação ao seu spin. No caso do próton, seu momento magnético é mil vezes menor do que o do elétron, pois sua massa é duas mil vezes maior e o fator g (aproximadamente 2 para o elétron) não é contado para o próton por este não estar em uma orbital. Esta equação também mostra uma diferença fundamental da física quântica e da clássica, uma vez que a projeção do vetor J em qualquer direção arbitrária é quantizada. Ou seja, ao escolher qualquer eixo arbitrário, na física quântica, o momento angular sempre será um inteiro ou meio-inteiro vezes \hbar . O efeito do momento magnético em dado volume é chamado de magnetização.

O campo magnético criado por elétrons emparelhados é anulado por seu par orbital com spin de sentido oposto. Assim, apenas os elétrons não emparelhados contribuem para o campo do átomo. Isto cria duas regiões na tabela periódica compostas por átomos magnetizáveis com muitos elétrons não emparelhados ao redor da coluna do ferro e do gadolínio. Porém, nem todo cristal¹ (estruturas sólidas de moléculas ordenadas e repetidas no espaço) formado por átomos magnéticos é um ímã. Para um cristal possuir um momento magnético próprio na ausência de um campo externo, ele precisa ter interações onde os spins mais externos dos átomos (normalmente da orbital 3d) ficam próximos o suficiente para interagir (Tauxe, 2010). Esse fenômeno é

¹ O conceito de cristais é fundamental e traz conexões interessantes da escala molecular para macro. Em uma analogia, criais são como Lego. Cada unidade cristalina é uma peça que tem encaixes magnéticos (tipo plugue e soquete) e elas se encaixam formando um cristal. Esse cristal pode ser macroscópico, se tornando os cristais que estamos acostumados no dia a dia. Isso faz com que a geometria do cristal reflita a geometria das conexões da unidade cristalina, dando os formatos peculiares que os cristais têm. Além disto, ângulos cujo as ligações magnéticas entre os átomos são mais fracas na unidade cristalina acabam gerando ângulos de fraqueza estrutural no cristal, criando as micas, por exemplo, que são cristais folheados e que uma pessoa consegue separar as folhas manualmente sem esforço, criando superfícies com rugosidade zero. Para a teoria de magnetismo, esta propriedade de coisas na unidade se refletirem para a escala macroscópica é a coisa mais importante a se ter em mente sobre cristais.

chamado de ferromagnetismo (*latu sensu*). No caso em que há um arranjo cujo dipolos dos átomos se alinham, o campo deles se soma (cristais chamados ferromagnéticos, *stricto sensu*, Figura 2), mas um arranjo onde eles se alternam de direção cria um campo nulo (cristais chamados antiferromagnéticos). Especialmente Ferro, Cobalto, Níquel, e Gadolínio são os únicos elementos ferromagnéticos na temperatura de laboratório. Outro tipo de alinhamento de spins é o ferrimagnetismo, onde há menos dipolos orientados na direção oposta da maioria, gerando um campo magnético total mais fraco, porém não-nulo. Defeitos na matriz cristalina podem desequilibrar o número de dipolos opostos em um material ferrimagnético, de forma que o campo total não se anula, criando um alinhamento chamado antiferromagnetismo defeituoso. Por fim, os dipolos opostos podem não estar bem alinhados, gerando um campo residual no ângulo formado por eles, o que gera o *spin-canted* antiferromagnetismo. O conjunto destes efeitos também se denomina ferromagnetismo (*latu sensu*). Esses efeitos na magnetização do material ajudam a traçar diferentes origens das partículas, pois mesmo tendo os mesmos elementos químicos, a magnetização acaba refletindo efeitos da malha cristalina do material.



Figura 2 - Tipos de alinhamento de spins no ferromagnetismo (*latu sensu*): a) ferromagnetismo (*stricto sensu*), b) antiferromagnetismo, c) *spin-canted* antiferromagnetismo, d) antiferromagnetismo por defeito cristalino e e) ferrimagnetismo. Adaptado de Tauxe (2010).

O efeito da estrutura cristalina do material pode se dar de formas mais complexas. Um exemplo disto é o cristal da magnetita (mineral abundante, composto de ferro II e ferro III na razão 1:2) que apesar de ter três cátions de ferro que totalizariam catorze magnétons de Bohr, nove deles estão opostos à cinco, totalizando um efeito de quatro magnétons por célula cristalina. Isto se dá pela interação entre os elétrons presentes na camada 3d, que não é esférica, tendo “braços” que se estendem para longe do núcleo, alcançando outros átomos de ferro, de forma que os spins dos elétrons nesta camada se entrelaçam, se tornando opostos e cancelando seus campos, mesmo pertencendo à átomos diferentes.

Tal qual uma agulha de bússola sofre um torque que a alinha ao campo magnético terrestre, os spins do material ferromagnético tendem a se alinhar com o campo externo. Do ponto de vista de energia, a agulha da bússola encontra um estado de menor energia quando alinhada com o campo. Desta forma, quando se coloca um material com momento magnético em um campo magnético, o sistema terá uma energia potencial relacionada, assim como uma massa tem a energia potencial gravitacional quando está em um campo gravitacional gerado por outra massa. Para um elétron, a energia magnética (E_m) é dada por o quanto seu momento magnético (m) está desalinhado com o campo externo (B):

$$E_m = -mB\cos\theta$$

Para um material, sua energia normalizada pelo volume (ϵ_m) é dada por:

$$\epsilon_m = -MB\cos\theta$$

Sendo M a magnetização do material. Em um grão ferromagnético, seus spins internos livres criam campos que tendem a alinhar os spins vizinhos, gerando um alinhamento total e uma magnetização espontânea do material. Essa magnetização se dá na direção do eixo de menor energia do grão (também chamada de eixo de fácil-magnetização²). Essa direção é função principalmente da sua estrutura cristalina e forma. Quando exposto a um campo externo desalinhado com essa direção de menor energia, os momentos internos do grão acabam criando uma resistência extra ao alinhamento. A energia associada a essa resistência é a energia de anisotropia. Dessa forma, para inverter a direção do campo de um grão, é necessário um campo magnético oposto com energia que supere a energia de anisotropia. Este campo é denominado micro coercividade. Para um grão esférico, a micro coercividade vai ser função principalmente das propriedades da unidade cristalina do material, mas para um grão alongado, os efeitos de superfície do grão se tornam mais relevantes.

Um grão ferromagnético apresenta um campo formado pelo alinhamento de seus spins no eixo de fácil magnetização. Se um grão ferromagnético for grande o bastante, internamente tenderão a se formar regiões (domínios) onde a magnetização do material se inverte, minimizando a energia interna do grão e totalizando um campo nulo ou pequeno externamente (Figura 3). O volume crítico para a formação de domínios depende da composição do material e da forma dele. Materiais acima do volume crítico são denominados multi-domínios (MD), enquanto abaixo são materiais de domínio simples (SD, do inglês *single domain*). Porém a transição não é abrupta. Entre materiais SD e MD estão os chamados de pseudo domínio simples (PSD), atualmente também denominados de domínios vórtex devido às estruturas magnéticas internas assumirem formas de vórtices.

² Pode haver eixos secundários.

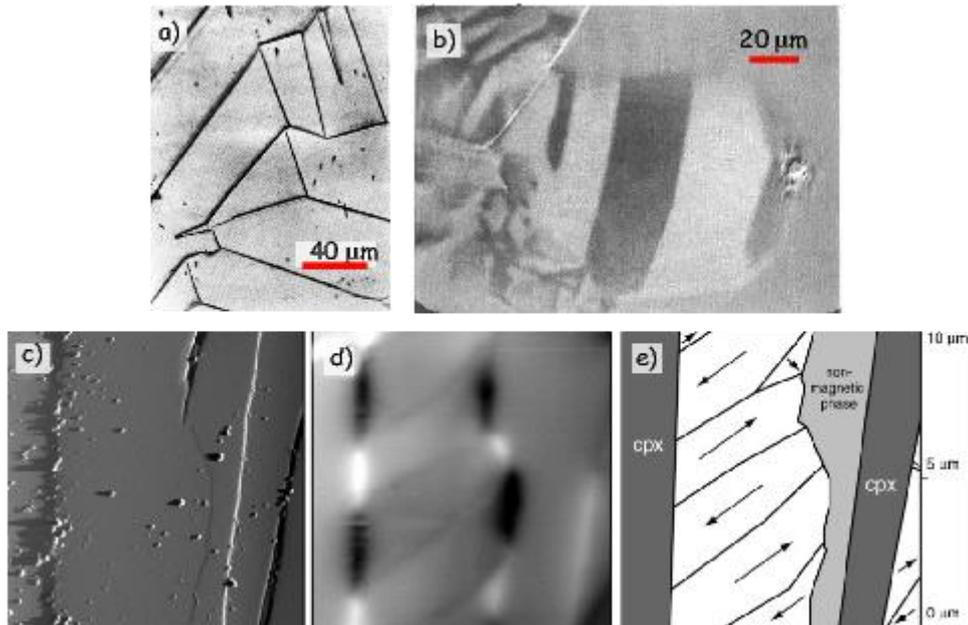


Figura 3 - Domínios magnéticos visualizados. a) Domínios magnéticos em uma secção polida de magnetite visualizada pelo método de Bitter. b) Domínios visualizados utilizando o método de efeito Kerr. c-e) Magnetita encrustada em uma matriz não magnética imageada utilizando c) foto e d) microscopia magnética e um esquemático da interpretação da microscopia (e). Adaptado de Tauxe (2010).

Grãos muito menores do que SD também apresentam um comportamento diferente, porém em relação ao tempo. A magnetização de um material (M) decai com o tempo, pois a energia térmica do material tende a interferir na direção de seus spins.

$$M(t) = M_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Sendo M_0 a magnetização inicial do sistema e τ o tempo de relaxação, que é descrito pela equação de Néel-Arrhenius (Néel, 1955):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{kT}}$$

Onde o tempo de relaxação depende de um fator τ_0 que varia com o tamanho da partícula e sua coercividade, da sua energia de anisotropia K , de seu volume V , da constante de Boltzmann k e a temperatura T . Desta forma, o tempo de relaxação é uma função da razão entre a energia magnética e energia térmica (kT) de um material (Worm, 1998). Grãos com volumes tão pequenos que perdem a magnetização em segundos são denominados superparamagnéticos (SP). Diferentemente do intervalo entre SD e MD, o intervalo entre partículas SD e SP é abrupto na prática³. Por ser função do volume (tamanho) do grão, utilizamos os comportamentos SP, SD, PSD e MD como referências de tamanho.

³ Um grão de magnetita (Fe_3O_4) de 28 nm terá um $\tau <$ minuto, já um grão de magnetita de 37 nm terá τ na ordem de bilhões de anos

Até aqui vimos de onde vêm a magnetização de materiais ferromagnéticos. Em resumo, a intensidade do campo de um grão ferromagnético irá depender da sua composição elementar, grau de oxidação, arranjo cristalino, tamanho e forma. A direção (eixo de fácil magnetização) do seu campo depende majoritariamente do arranjo cristalino e forma. Além disto outros fatores como alterações químicas, interações com organismos vivos, e temperatura também afetam a direção e magnitude do campo magnético em um grão (Evans & Heller, 2003; Tauxe, 2010). Isto torna a medida do campo magnético do material portadora de informações que vão muito além da composição química do material. Agora veremos como funciona a interação do material ferromagnético com campos externos, o que é a base das medidas magnéticas.

Quando expomos um material ferromagnético a um campo magnético externo, a magnetização interna dele se alinha na direção do campo aplicado. Por conta dos efeitos descritos acima, existe uma resistência a esse alinhamento, de forma que existe um campo mínimo para que todos os spins se alinhem com o campo indutor. Quando removemos o campo indutor o material “guarda” um campo magnético próprio (tomando o caso do grão SD). Esse processo é chamado de histerese (Figura 4). Também utilizamos o termo histerese para descrever a curva que relaciona o campo aplicado com a magnetização interna do material. Em especial, a curva que vai da saturação magnética do grão em um campo positivo, para a coercividade, onde a magnetização interna se inverte, para a saturação em campo negativo, e volta para coercividade no sentido oposto.

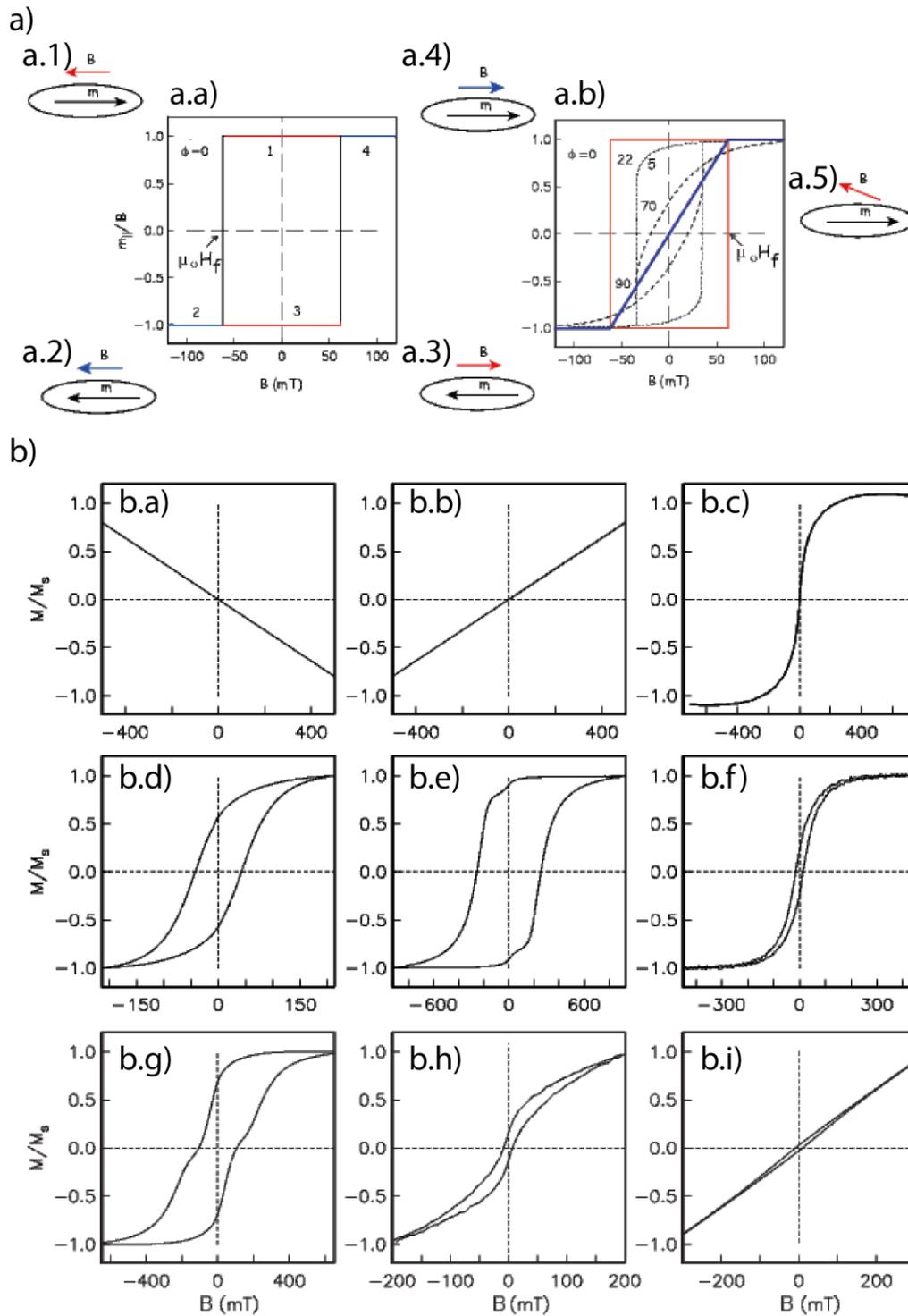


Figura 4 - Exemplos de histerese em grão único (a) e amostras inteiras (b). No caso de um único grão alinhado no sentido oposto com o campo indutor (a.a), o momento magnético medido é o máximo produzido por seu campo interno na direção original (a.1), até o ponto onde o campo indutor ultrapassa sua coercividade e o campo interno gira (a.2). O mesmo processo ocorre com a inversão do campo indutor (a.3 e a.4) gerando a forma básica da histerese. No caso de um grão que apresenta um ângulo em relação à direção do campo indutor (a.5), sua histerese (a.b) muda de forma em função do ângulo. Para amostras inteiras (b), estão apresentados exemplos de histereses de materiais diamagnéticos (b.a), paramagnéticos (b.b), SP (b.c), SD (b.d), SD com efeito magnetocristalino (b.e), PSD (b.f) e de misturas como magnetita e hematita (b.g), magnetitas SD e SP (b.h) e magnetitas SD e SP com grãos SP mais finos. Adaptado de Tauxe (2010).

Na escala macroscópica, o material de estudo (material particulado para o meteorologista, ou sedimento inconsolidado depositado para o geofísico) normalmente é composto de uma assembleia de grãos (partículas no caso). Como os grãos estão dispostos aleatoriamente, a histerese que seria quadrada (para o grão paralelo ao campo externo) acaba por se suavizar, tomando o formato de um “S”. Outro ponto importante é que se espera encontrar um material magneticamente neutro (ou próximo disso) por conta da aleatoriedade da direção dos grãos. Dessa forma, a histerese se inicia da origem do gráfico, crescendo na direção do campo externo até atingir a saturação. A derivada da magnetização na origem é denominada susceptibilidade magnética de baixos campos (ou simplesmente susceptibilidade). Para uma magnetização interna \mathbf{M} , e um campo externo \mathbf{H} , a susceptibilidade k é dada por:

$$k = \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial \mathbf{H}}, \mathbf{H} \approx 0$$

Note que k é adimensional. Como a susceptibilidade vai depender da quantidade de spins disponíveis no material, é comum medir a susceptibilidade normalizada pela densidade ρ , assumindo comumente a grafia “ χ ” e unidade de m^3kg^{-1} . Para materiais ferromagnéticos, a susceptibilidade sempre será positiva e intensa. No caso deste trabalho, ignoraremos o volume do material, definindo a susceptibilidade por pelo volume de ar amostrado como χ .

$$\chi = \frac{k}{V}$$

Também é interessante observar a susceptibilidade pela massa amostrada k_m . A susceptibilidade normalizada pela massa carrega informações sobre as características do MP, enquanto a normalizada pela área do filtro ou volume de ar nos informa sobre a quantidade de material magnético presente na atmosfera ao redor do receptor.

$$k_m = \frac{k}{m}$$

Por conta dos campos baixos, a susceptibilidade magnética é o primeiro parâmetro magnético medido nas amostras⁴. Ela nos indica a quantidade de material

⁴ Outros parâmetros necessitam de medidas que podem “sujar” a amostra magneticamente. Imagine que temos um conjunto de grãos com duas coercividades, uma baixa e uma alta. Quando aplicamos um campo fraco, os grãos de alta coercividade não são afetados, assim, medidas que utilizam baixos campos conseguem explorar os grãos de baixa coercividade sem interferência dos de alta. Porém, caso uma medida que utiliza altos campos seja feita antes de uma medida de baixos campos, o campo dos grãos de alta coercividade vai estar alinhado, gerando um campo interno que influencia as medidas de campos fracos. No USP-MAG utilizamos um medidor de susceptibilidade por comparação de

ferromagnético na amostra. Porém ela não é sensível apenas aos ferromagnéticos como veremos abaixo. Logo não podemos extrair a massa ferromagnética diretamente dela.

Além da susceptibilidade, é útil analisar a forma da curva de histerese de uma amostra, que acaba contendo seu ponto de saturação, coercividade e outras informações provenientes da curvatura dela. Uma forma de extrair mais informações sobre a amostra é utilizando uma varredura de curvas partindo de pontos anteriores à saturação da amostra (chamadas de curvas reversíveis de primeira ordem, FORC, do inglês *first order reversal curve*, Roberts et al. (2000)). A análise da segunda derivada da densidade de curvas FORC em relação ao campo inicial e final da curva de varredura é útil para analisar a interação entre partículas na amostra em diferentes populações de coercividade de forma qualitativa (Harrison & Feinberg, 2008). O problema dessa análise, além do tempo que pode levar de uma hora a dias por amostra, é sua sensibilidade, pois fatores ambientais podem variar muito neste intervalo de tempo e erros crescem muito ao calcular duas derivadas sobre uma medida.

Como dito anteriormente, a característica fundamental dos materiais ferromagnéticos é a retenção de uma magnetização interna, mesmo sem campo externo induzindo-a⁵. Portanto, este campo residual carrega informação apenas dos componentes ferromagnéticos da amostra estudada. A magnetização que “sobra” após aplicar um campo indutor é chamada de magnetização remanente⁶ (ou remanência). Medidas de remanência na mesma temperatura (normalmente de laboratório) sem se chamam magnetização isotérmica remanente (IRM do inglês, *isothermal remanent magnetization*). Em especial, quando se aplica um campo no qual se considera que o material está magneticamente saturado, utilizamos o nome magnetização remanente isotérmica de saturação (SIRM, do inglês *saturation IRM*). Na histerese de um material ferromagnético, o SIRM ao ponto onde a curva cruza o eixo y.

Outro parâmetro importante neste estudo é a remanência magnética anisterética (ARM, do inglês *anhysteretic remanent magnetization*). Para compreender a ARM precisamos antes entender o processo de desmagnetização por campo alternado (AF, do inglês *alternating field*). Imagine um material composto de grãos ferromagnéticos com diversas coercividades. Quando aplicamos um campo intenso em uma direção, todos os grãos irão se magnetizar naquela direção. Após isto, se aplicarmos um campo um pouco menos intenso no sentido oposto, quase todos os grãos irão se magnetizar no sentido oposto, com exceção dos com coercividade mais alta que o campo oposto, que irão continuar magnetizados na direção inicial. Se repetirmos esse processo reduzindo levemente o campo a cada inversão, ao final do

frequências de campos baixos. Esta forma de medida permite que não haja quase nenhuma magnetização induzida na amostra.

⁵ Mesmo que este dure microssegundos no caso dos SP.

⁶ O termo técnico é “remanente”, não remanescente.

processo metade dos grãos terão magnetização no sentido original e metade no sentido inverso, totalizando um campo nulo no material. Na prática se utiliza um campo senoide com decaimento gradual. Já a ARM é a magnetização remanente após uma desmagnetização AF somado a um campo fraco constante (bias). Este campo bias faz com que o material adquira uma magnetização leve no final do processo. Para entender ele no modelo conceitual anterior, imagine que a aplicação do bias é equivalente a uma das direções “puxar” o campo mais forte, de modo que a direção do bias terá sistematicamente mais grãos alinhados a cada ciclo. A utilidade do ARM se dá quando utilizado com campos de diferentes intensidades, pois, em uma amostra inicialmente magneticamente neutra, ele só aplica um campo nos grãos de coercividade igual ou menor do que a do campo alternado (grãos com coercividade mais alta não invertem sua magnetização). Isto faz com que tenhamos um recorte de coercividades na amostra, pois o campo aplicado funciona como uma marcação no grão induzido. Assim, ao aplicar a ARM com diferentes campos (espectro de ARM), de pequenos para grandes, podemos analisar a distribuição de coercividades dentro de uma amostra. Para tal olhamos a derivada do espectro de ARM, pois o espectro é cumulativo. Assim como na meteorologia ambiental, consideramos uma distribuição log-normal nos tamanhos das populações de grãos magnéticos (Robertson & France, 1994), o que gera uma curva log-normal na derivada do ARM. Logo, a curva da derivada do espectro de ARM será a soma de log-normais correspondentes a cada população de grãos na amostra. Então podemos separar essas log-normais utilizando métodos de inversão (Egli, 2003).

Em termos elementares, poucos materiais são ferromagnéticos, mas todos apresentam uma resposta a campos magnéticos, mesmo que pequena. Esta resposta é o diamagnetismo (Figura 5). Na quântica, o diamagnetismo é deduzido a partir da análise do operador hamiltoniano, que relaciona todas as energias do sistema. A equação proveniente da quântica coincide com uma interpretação mais clássica, na qual o diamagnetismo provém do giro do elétron ao redor do núcleo, exposto a um campo com direção não coincidente com o eixo de rotação do elétron. Isto em teoria criaria um movimento de precessão (conhecido como precessão de Larmor) tal qual um peão gira não só no próprio eixo, mas também ao redor de um eixo alinhado com a gravidade. Isto geraria um momento magnético na direção oposta do campo aplicado. Esta explicação clássica não tem sentido físico uma vez que elétrons se movem em todas as direções dentro de um orbital (Feynman et al., 2011). Logo, o diamagnetismo está virtualmente presente em todos os materiais (Figura 5). Nas medidas, isto se reflete em um valor negativo de susceptibilidade e uma histerese linear diagonal negativa. Ela é uma linha pois apenas o ferromagnetismo apresenta remanência.



Figura 5 - Todos os materiais apresentam diamagnetismo. Um efeito decorrente disto é a levitação diamagnética que pode levitar qualquer material, até mesmo orgânicos como o sapo na imagem. O desafio desta técnica é a necessidade de campos magnéticos extremamente fortes (10 T no caso da imagem) devido à baixa intensidade do efeito diamagnético. Imagem adaptada de (HFML, 2023).

Como dito anteriormente, o ferromagnetismo surge da interação entre os spins de elétrons livres das camadas mais externas de átomos particularmente próximos na rede cristalina. Porém, na presença de um campo magnético externo, qualquer spin não emparelhado acaba se alinhando com o campo, criando uma magnetização interna tal qual o ferromagnetismo. A diferença está na ausência da remanência, tal qual o diamagnetismo, pois a energia magnética proveniente dos átomos vizinhos é menor do que a energia térmica (em temperatura de laboratório), assim não sendo suficiente para alinhar o spin do átomo com seus vizinhos. Dessa forma, um material paramagnético apresenta uma susceptibilidade positiva e uma histerese linear diagonal positiva. Na prática, em campos baixos, amostras ferromagnéticas frequentemente apresentam paramagnetismo e diamagnetismo, porém, o momento magnético proveniente do ferromagnetismo normalmente é mais intenso do que o paramagnetismo, que, por sua vez, é mais intenso do que o diamagnetismo. Outro efeito comum é a presença de uma saturação muito maior no momento proveniente do paramagnetismo ou diamagnetismo em relação ao ferromagnetismo. Assim, quando analisamos uma histerese, observa-se uma tendência quase-linear além do ponto de fechamento do “S”, que corresponde ao ponto de saturação ferromagnético. Isso permite a caracterização da histerese apenas da fração ferromagnética, a partir da subtração da componente angular do efeito para- e/ou diamagnético.

As análises feitas neste trabalho foram realizadas pelo autor. Além de outros parâmetros não abordados no texto, foram medidas a susceptibilidade magnética em baixos campos (referida como susceptibilidade neste trabalho), remanência magnética isoterma de saturação, remanência magnética anisterética e curva de histerese magnética (referida como histerese neste trabalho). Os equipamentos utilizados foram o susceptibilímetro Kappabridge MFK-1 da AGICO (Tchéquia), o magnetômetro criogênico triaxial com princípio de detecção baseado em interferência quântica em supercondutores (Superconducting QUantum Interference Device, SQUID) modelo 775-4K tipo Long Core da 2G Enterprises (CA, EUA; referido como

Long Core no texto para legibilidade) para espectro de ARM, e o Vibrating Sample Magnetometer (VSM) da 2G Enterprises para parâmetros de histerese.

As análises magnéticas foram realizadas na Universidade de São Paulo (USP-MAG) e na Universidade Toulouse Paul Sabatier II, na França (GET). Os filtros utilizados na caracterização veicular foram preparados utilizando a sala limpa do GET e a sala de pressão negativa do laboratório de ótica do IAG, enquanto os filtros utilizados na caracterização ambiental foram preparados na capela de fluxo laminar do LAPAt e LQA. As bordas dos filtros (não amostradas e manipuladas) foram removidas. A área dos filtros foi medida utilizando fotometria (Figura 6). Os filtros foram cortados em tiras de 1 cm de espessura e agrupados em sacos herméticos plásticos. A massa do MP foi calculada a partir da área dos filtros assumindo homogeneidade da distribuição de partículas na superfície dos filtros. Durante as medidas, os pacotes de filtros foram enrolados de forma a criar um cilindro com eles para se aproximar a uma forma de uma amostra padrão das análises magnéticas. Para fixar os filtros ensacados, houve a necessidade de utilizar fita do tipo crepe nas medidas feitas no Long Core. Escolhemos o uso da fita crepe por ter sinal ferromagnético aproximadamente nulo e ser procedimento padrão para fixação de amostras no instrumento. Para as medidas feitas no VSM, parte dos filtros foi pesada no USP-MAG e realocada para cápsulas de gel seladas com algodão hospitalar e fita adesiva do tipo Kapton, magneticamente nulas, procedimento padrão para análises magnéticas. Filtros não amostrados (brancos) passaram pelos mesmos processos dos amostrados e apresentaram sinais menores do que 1% dos sinais dos filtros amostrados.

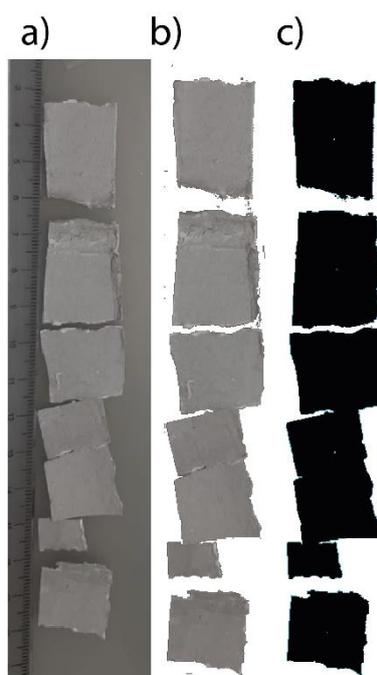


Figura 6 - Passos para cálculo da área dos filtros por fotometria: (a) uma foto do filtro é feita com uma escala de referência para calibração, então (b) o filtro é isolado do restante dos elementos da foto, por fim (c) a área do filtro na foto é calculada em relação à escala. Este tipo de medida garante o mínimo de contato com o filtro.

2.5 Cálculos de Fatores de Emissão

Os fatores de emissão (FEs) dentro dos túneis foram calculados a partir das medições de PM e espécies gasosas, conforme a equação abaixo, onde FE representa a quantidade de poluente emitida por quilograma de combustível queimado, $\Delta[P]$ é a diferença nas concentrações de um determinado poluente dentro e fora do túnel (em ng/m^3), e $\Delta[\text{CO}_2]$ e $\Delta[\text{CO}]$ são as diferenças nas concentrações desses gases obtidas dentro e fora do túnel (em $\mu\text{gC}/\text{m}^3$).

$$FE \left(\frac{g}{kg} \right) = \left(\frac{\Delta[P]}{\Delta[\text{CO}_2] + \Delta[\text{CO}]} \right) \omega_c$$

As concentrações foram convertidas utilizando a massa molar do carbono (12 g/mol), em vez dos valores padrão de 44 e 28 g/mol para CO_2 e CO, respectivamente. O ω_c é a fração da massa de carbono de um determinado combustível (ω_G é 0,85 para gasolina e etanol, e ω_D é 0,87 para diesel) (Pérez-Martínez et al., 2014).

Os FEs foram calculados diretamente no caso do TJQ, uma vez que este túnel é impactado quase exclusivamente por veículos leves (LDVs) movidos a gasolina e etanol. No TRA, foram utilizadas equações para descontar a contribuição de LDVs e calcular apenas as contribuições dos veículos pesados (HDVs), seguindo a abordagem de estudos anteriores (L. D. Martins et al., 2006; Sánchez-Ccoyllo et al., 2009), nos quais as taxas de emissão de CO por quilômetro percorrido foram consideradas semelhantes para LDVs e HDVs. Estudos de Kirchstetter et al. (1999) e McGaughey et al. (2004) indicaram que LDVs e HDVs não diferem significativamente em termos de taxas de emissão de CO por distância percorrida. No RT, a concentração gasosa noturna foi considerada como a concentração de fundo, seguindo uma abordagem anterior em outros trabalhos (Nogueira et al., 2021). Para as amostras coletadas fora dos túneis, apenas aquelas obtidas nos finais de semana foram consideradas, a fim de evitar fontes locais de ressuspensão que interferem durante os dias úteis. As diferenças nas concentrações de CO_2 e poluentes relacionados ao diesel ($\Delta[\text{CO}_2]_D$) foram estimadas da seguinte forma:

$$\Delta[\text{CO}_2]_D = \Delta[\text{CO}_2] \frac{f_D U_D \rho_D \omega_D}{(f_D U_D \rho_D \omega_D) + ((1 - f_D) U_G \rho_G \omega_G)}$$

$$\Delta[\text{CO}]_D = \Delta[\text{CO}] f_D$$

$$\Delta[P]_D = \Delta[P] - \left(\Delta[\text{CO}] (1 - f_D) \left(\frac{\Delta[P]_G}{\Delta[\text{CO}]_G} \right) \right)$$

Onde f_D é a fração de HDVs em relação à frota total no TRA, U_c é a taxa média de consumo de combustível para um determinado tipo de combustível (63,9 e 233,3 g

de combustível km^{-1} para LDVs e HDVs, respectivamente), ρ é a densidade do combustível e ω é a fração de carbono do combustível. A fração f_D alcançou valores acima de 20% dentro do RT durante os dias de semana. A multiplicação de $\Delta[\text{CO}]$ por $(1 - f_D)$ representa a parcela de $\Delta[\text{CO}]$ emitida pelos LDVs. As taxas de emissão para cada poluente por LDVs foram calculadas no TJQ como $\frac{\Delta[P]_G}{\Delta[\text{CO}]_G}$. Os FEs podem ser convertidos para a massa de poluentes emitidos por quilômetro percorrido (mg/km ou $\mu\text{g}/\text{km}$) utilizando a densidade do combustível e os valores de autonomia do combustível de 11,2 e 3,6 km/L para LDVs e HDVs, respectivamente.

2.6 Modelos Receptores

Na área de poluição ambiental utilizam-se uma ampla gama de ferramentas para responder questões pertinentes como “quanta poluição atinge um determinado local?” ou “quais são os responsáveis pela poluição nesta região?”. Com o advento do poder computacional moderno, modelos computacionais tornaram-se a norma para qualquer estudo do tipo. Podemos dividir os modelos em duas categorias de acordo com seu princípio: modelos de dispersão e modelos receptores. Modelos de dispersão calculam como os poluentes emitidos por uma fonte conhecida se dispersam na atmosfera. Já os modelos receptores usam dados de concentração de constituintes atmosféricos coletados no ponto receptor para calcular quais são as fontes de emissão que impactam o receptor.

Muitos modelos receptores utilizam a covariância das características do poluente para separar as fontes de emissão. Intuitivamente, se a poluição que chega em uma região vem de três fontes: veículos, fábricas e pizzarias, e 4 variáveis são medidas: V, Cu, Rb e K. Digamos que os veículos da região emitem V e Cu, as fábricas Cu e Rb e as pizzarias Rb e K. Caracterizar os veículos e as pizzarias é fácil uma vez que seus elementos característicos são diferentes, porém a indústria apresenta uma sobreposição dos elementos com as outras fontes, e assim precisamos de uma informação extra, que é a variabilidade temporal. Digamos que durante o final de semana as fábricas fecham e as pizzarias operam no máximo. Durante a semana, as fábricas estão ativas e as pizzarias estão operando no mínimo de demanda, exceto na sexta-feira que ambas estão altas. Já os carros apresentam um perfil com dois picos, um na segunda-feira e outro na quinta-feira, e no final de semana quase não há trânsito. Neste caso podemos ver que durante a semana o Cu está alto e o K baixo, exceto na sexta que ambos estão altos. Já o Rb está alto todos os dias, e na sexta ele dobra. Logo pode-se ver que o Rb está relacionado tanto com o Cu quanto com o K. Como o V e Cu estão baixos no final de semana, mas altos durante a semana, isso indica que eles estão relacionados, e como os picos de V e Cu não coincidem com os de Cu e Rb, podemos diferenciar a parte do Cu que vem de veículos e a parte que vem de fábricas.

Grande parte dos modelos receptores são agnósticos quanto às fontes de emissão, pois eles procuram as relações entre as covariâncias internas no dado. Um contraexemplo importante é o Chemical Mass Balance (CMB) da EPA, que resolve as equações de balanço de massa dadas as razões elementares das fontes conhecidas pressupondo que a composição química do particulado não muda entre a fonte e o receptor. Porém, métodos baseados em fatoração de matrizes como a Análise de Componentes Principais (do inglês, *Principal Components Analysis*, PCA), Análise de Fatores (*Factor Analysis*, FA), Fatoração de Matriz Não Negativa (*Non-Negative Matrix Factorization*, NMF) e sua implementação PMF5 acreditada pela EPA, são baseados nas covariâncias sem necessidade de informação da fonte. Um

exemplo da aplicação destes modelos em um conjunto de dados de rostos humanos pode ser visto na Figura 7.

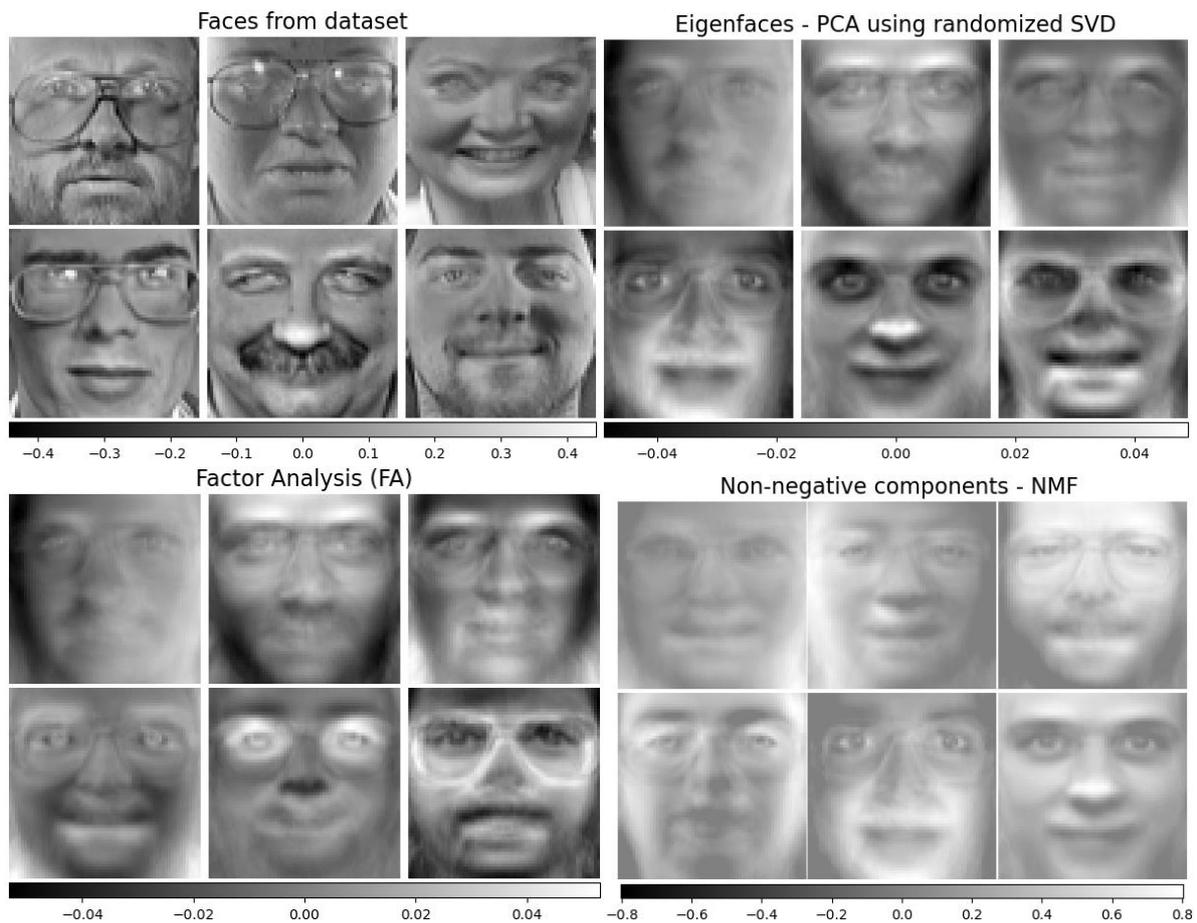


Figura 7 - Aplicação dos modelos receptores PCA, FA, e NMF no conjunto de dados clássico “Olivetti Faces” (Samaria & Harter, 1994) contendo fotos (64x64 px, 256 níveis de cinza) de 400 rostos (10 fotos de 40 pessoas diferentes) centrados, com fundo escuro padronizado, com diferentes iluminações, expressões faciais e acessórios.

Para entender estes modelos, precisamos antes compreender o que é uma fatoração de matriz. Da álgebra linear, a fatoração de matrizes é a decomposição de uma matriz em um produto de outras matrizes. O exemplo mais básico é a Fatoração LU (*lower-upper*, do inglês, baixo-cima) onde o objetivo é decompor uma matriz A na multiplicação de duas matrizes triangulares, L e U , sendo a primeira inferior e a segunda superior (Van Loan & Golub, 1996). Uma forma de resolver esta fatoração é utilizando as matrizes de permutação P e Q . P é uma matriz binária que vai representar a permutação das linhas de A e Q é uma matriz binária que representa as permutações das colunas de A .

$$A = LU$$

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ l_{21} & l_{22} & 0 \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & u_{13} \\ 0 & u_{22} & u_{23} \\ 0 & 0 & u_{33} \end{bmatrix}$$

PAQ = LU

Esta é a forma matricial generalizada da famosa eliminação de Gauss, (também conhecida como método de escalonamento) para resolver sistemas de equações lineares (Van Loan & Golub, 1996). O princípio dela é o de que a matriz é uma combinação linear de variáveis (colunas), então dada informação necessária podemos decompor estas combinações e calcular o valor das variáveis. Note que quando aplicamos uma fatoração, acabamos por revelar um espaço vetorial “escondido” que contém toda (ou a maior parte da) informação do nosso espaço vetorial original. Na área de aprendizado de máquina, denominamos este espaço como espaço latente.

Poucos textos na área de poluição utilizam a linguagem de aprendizado de máquina para tratar de modelos receptores. Isto é uma lacuna no conhecimento visto a importância das duas áreas e os paralelos que podem surgir entre elas. Portanto, vamos explorar um pouco o conceito de espaço latente (Kingma & Welling, 2013). Imagine um conjunto de dados X com n variáveis, no \mathbb{R}^n . Existe uma função codificadora (do inglês, encoder) que a transforma em um conjunto de dados L com m variáveis, no \mathbb{R}^m , e uma função decodificadora (decoder) que transforma L no conjunto X . Este é um conceito simples, mas poderoso, uma vez que podemos colocar restrições na codificação de X , que gera um L útil. Normalmente, espaços latentes são utilizados na área de estudo de redução de dimensionalidade, impondo um n menor ou igual à m . Note que a informação não é perdida no processo ideal. Na prática, é improvável que se consiga um conjunto de dados que possa ser expressado em menos dimensões do que as originais. Existem técnicas de redução de dimensionalidade que conseguem ordenar as m dimensões pela quantidade de informação contida, possibilitando talhar as dimensões menos informativas e, assim, reduzir o número de dimensões o mais eficientemente possível.

$$\mathbb{R}^n \xrightarrow{\text{enc}} \mathbb{R}^m \xrightarrow{\text{dec}} \mathbb{R}^n$$

Um exemplo de aplicação de espaços latentes seria para fazer uma representação de um conjunto de dados X por uma matriz ortogonal. Esta ortogonalidade é interessante para meteorologia ambiental visto que a princípio, fontes de emissão de poluentes são aproximadamente ortogonais entre si, ou seja, a atividade de uma fonte não é dependente da atividade de outra. Para tal pode-se aplicar uma decomposição em valores singulares (SVD). Por exemplo, tendo X os dados normalizados de uma coleta de 100 dias com 20 elementos químicos analisados, X é uma matriz 100x20. Podemos expressar ela por uma matriz ortogonal U 100x100, uma matriz ortogonal W 20x20 e uma matriz diagonal Σ 100x20 que vai relacionar U e V .

$$X = U\Sigma W^T$$

Desta forma, as matrizes U e V^T são rotações, enquanto Σ é um esticamento sem rotação. O efeito produzido pela matriz X então é separado em uma rotação W^T que alinha os eixos do espaço nas direções ortogonais de esticamento (ou seja, os eixos de maior variância do dado), seguido do esticamento Σ e uma rotação final U (Figura 8).

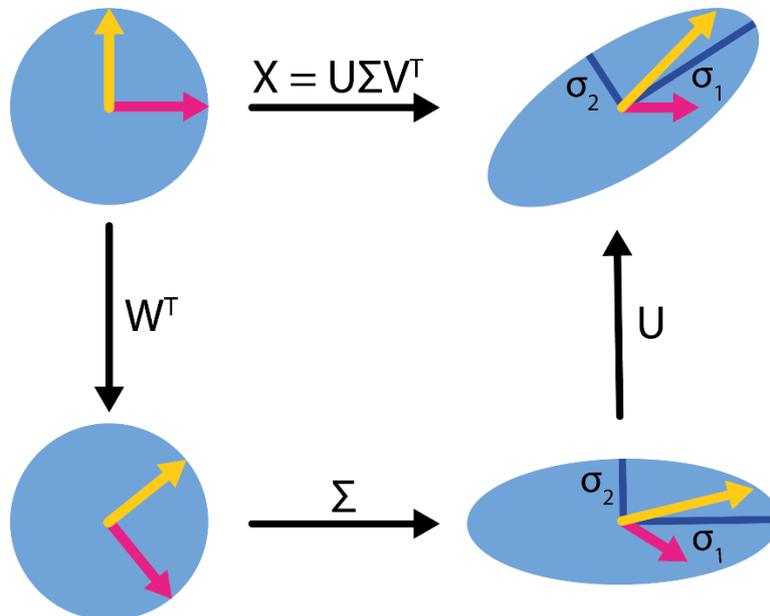


Figura 8 - Visualização do processo de SVD em um círculo unitário.

Note que W pode ser interpretado como uma representação latente das análises químicas em um espaço ortogonal, enquanto Σ é a importância relativa dessas novas variáveis.

Outro exemplo de projeção de dados em um espaço latente ortogonal é a PCA. Nela queremos representar os dados por variáveis latentes ortogonais (C) dadas pela soma ponderada das variáveis originais, sendo W o vetor de pesos.

$$C = XW$$

Para um conjunto de dados normalizado transposto X^T , $X^T X$ é sua matriz de covariância (covariância amostral). A decomposição de $X^T X$ em autovetores e autovalores nos dá a direção dos eixos principais de esticamento (autovetores, expressada pela soma ponderada dos eixos originais W) e a intensidade dos esticamentos (autovalores, Λ) da transformação linear representada pela matriz de covariância. Ou seja, temos uma representação em termos das direções principais de variância, em ordem de intensidade.

$$X^T X = W \Lambda W^T$$

A similaridade entre SVD e PCA não é acaso.

$$\begin{aligned} X &= U \Sigma W^T \\ X^T X &= W \Sigma^T U^T U \Sigma W^T \\ X^T X &= W \Sigma^T \Sigma W^T \\ X^T X &= W \Sigma_0^2 W^T \\ X^T X &= W \Lambda W^T \\ \Lambda &= \Sigma_0^2 \end{aligned}$$

Sendo Σ_0 a matriz Σ sem os zeros extras, o que a torna quadrada e faz $\Sigma_0^2 = \Sigma^T \Sigma$. Além disto:

$$\begin{aligned} C &= XW \\ C &= U \Sigma W^T W \\ C &= U \Sigma \end{aligned}$$

Portanto, pode-se utilizar uma SVD para se calcular uma PCA.

A vantagem do uso de uma PCA reside em sua definição, comparável ao CMB, onde o dado é representado pela soma ponderada das massas emitidas pelas fontes. Repare que o PCA pressupõe um número de fontes (direções principais da variância) igual ao número de variáveis no dado. Isto não tem sentido lógico, apenas é uma limitação do PCA quanto ao número máximo de componentes que ela consegue discernir. Isto se dá, pois, a PCA utiliza rotações confinadas ao espaço vetorial do dado. Isto se dá para todas as fatorações de matrizes mencionadas neste capítulo. Logo, caso o número de fontes de emissão superar o número de variáveis do dado, as emissões não podem ser corretamente caracterizadas. Outro ponto importante sobre o PCA é o pressuposto da ortogonalidade das fontes de emissão. Isto é uma aproximação idealizada, mas facilmente refutada. Dois exemplos de fontes parcialmente correlacionadas são a ressuspensão de poeira do solo e caminhões em uma via de terra, e a atividade veicular e a indústria local. Outro ponto importante quanto ao PCA e outras fatorações de matrizes, é tamanho da representação do dado no espaço latente. Para o PCA, a matriz de autovalores Λ nos dá a intensidade relativa à variância explicada de cada componente. Desta forma, pode-se truncar as matrizes com base na variância explicada da componente. Existem métodos para decidir o ponto de corte das componentes, porém, essa decisão é um critério sensível que foge do âmbito estatístico pois depende do olhar do analista. O foco em estudos ambientais é haver uma coerência física no perfil das fontes de emissão calculadas após o corte.

Sobre os métodos de decisão do ponto de corte para redução de dimensionalidade, o mais tradicional é o método do cotovelo. Esse método é um critério qualitativo que estipula o corte pela queda da variância explicada (VE) pelas componentes. Espera-se que a VE tenha uma queda intensa nas primeiras componentes, seguido de uma estabilização nas demais. O ponto de transição da queda é definido como ponto de corte. Uma alternativa numérica baseada no método do cotovelo é a variância explicada escalada (VEE, adaptada da inercia escalada; Herman-Saffar, 2021):

$$VEE = \frac{VE(K)}{VE(K=1)} + \alpha K$$

$$n \text{ componentes} = \operatorname{argmin}(VEE)$$

Esta versão escalada da métrica penaliza o número de componentes, mas este método ainda necessita de um parâmetro α , tipicamente 0.04 (Herman-Saffar, 2021).

Outro método, este com uma explicação mais física, é o corte no último componente cujo autovalor seja > 1 . Desta forma, todas as componentes explicam ao menos uma variável do conjunto de dados X.

Outro método que apresenta menos subjetividade é o *Minimum Average Partial* (MAP; Velicer, 1976). Para calcular o MAP primeiro se calcula a matriz de correlação R do conjunto de dados X. Depois se calcula a PCA dos dados, de onde se estrai a matriz de pesos W. Com isto se calcula a matriz parcial de covariância C das primeiras m componentes:

$$C_m = R - W_m W_m^T$$

Com isto, calcula-se a matriz parcial de correlação:

$$R_m^* = \sqrt{\operatorname{diag}(C_m)} C_m \sqrt{\operatorname{diag}(C_m)}$$

Então se calcula o critério MAP para os m primeiros componentes, sendo p o número de componentes:

$$MAP_m = \sum_{i=1}^p \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^p \frac{r_{ijm}^{*2}}{p(p-1)}$$

$$n \text{ componentes} = \operatorname{argmin}(MAP), \text{ se } MAP_0 > MAP_1$$

O MAP supera a análise do cotovelo e o autovalor > 1 (Zwick & Velicer, 1982, 1986). A lógica por trás do MAP é de separar a variância comum da matriz de correlação para cada componente até o ponto onde toda variância comum é extraída, sobrando

apenas a variância individual (Garrido et al., 2011). O MAP diminui enquanto há variância comum e aumenta quando a variância individual é retirada.

A FA é uma técnica matematicamente similar ao PCA, mas epistemologicamente diferente. Nela, o analista pressupõe a estrutura do espaço latente antes da projeção, definindo um espaço de k dimensões (fatores) $F \in \mathbb{R}^{k \times n}$. Dessa forma, tendo um conjunto de dados normalizados com n variáveis e p observações $X \in \mathbb{R}^{p \times n}$, uma matriz de pesos $W \in \mathbb{R}^{p \times k}$, e uma matriz de erro $\varepsilon \in \mathbb{R}^{p \times n}$, a FA é descrita como:

$$X = WF + \varepsilon$$

A FA impõe uma série de restrições fortes no espaço latente. Sobre F , a matriz dos fatores, temos que (i) ela tem média 0 (ou esperança no caso quando falamos de F como uma distribuição estatística), (ii) ela é ortogonal, e (iii) é independente do erro. É importante entender que este erro é onde fica o resto da variância do dado que não pode ser explicada no espaço latente. Então este erro não é um erro estocástico, mas um erro conceitual, vindo da falta de informação sobre o sistema. Se considerarmos que a escolha da dimensionalidade do espaço latente é uma interpretação física temos que esse erro abrange erros físicos de medida. Em um exemplo prático, podemos dizer que inferimos que o local de estudo é impactado por 3 fontes de emissão. Ao coletarmos a poluição local por p dias, e analisar n ($n \gg 3$) elementos químicos presentes na poluição, calculamos as matrizes W , F , e ε de forma que maximizamos a covariância amostral. Caso haja uma quarta fonte de emissão que não foi inferida que tenha pouca intensidade (portanto pouca influência na variância do dado), esta fonte acaba por ser jogada no erro. Caso haja apenas 2 fontes, o terceiro fator fica com pouca variância explicada. Caso haja 3 fontes, sendo 2 intensas e uma mais fraca, a mais fraca pode ser mais bem representada do que no caso de um PCA em que sua variância pode ser espalhada para outras componentes por colinearidades.

Ao tomar uma base ortogonal cuja direção de maior variância está alinhada ao primeiro vetor (componente), a segunda maior ao segundo vetor, e assim por diante, inevitavelmente, a matriz intermediária W vai atribuir a maior intensidade de seus pesos à primeira variável, e a maior intensidade do resto à segunda, e assim por diante. Isto cria um cenário onde a maior parte da importância relativa é dada à primeira componente, e essa importância cai vertiginosamente. Este é o ponto onde os modelos receptores e as técnicas de redução dimensional se divergem. No contexto físico, queremos um espaço latente que além das componentes serem ortogonais, cada componente precisa ter uma estrutura simples⁷, ou seja, uma matriz

⁷ De Thurstone, 1947, pg. 335, tendo W os p fatores latentes nas colunas e as r variáveis do conjunto de dados X nas linhas:

- 1) Cada linha da matriz W (variáveis em X) precisa ter ao menos um zero.
- 2) Para cada coluna p da matriz W precisa haver um conjunto distinto de r variáveis linearmente independentes cujo $W_{r,p}$ é zero.

dispersa com poucas variáveis de grande importância e o resto de importância minimizada, próxima à zero. Este segundo requerimento exacerba as individualidades dos fatores, tornando sua interpretação mais fácil a partir de componentes característicos (ou traçadores). Como as técnicas utilizadas tinham como restrição do espaço apenas a ortogonalidade, qualquer rotação e espelhamento que não estique o espaço é uma solução igualmente válida, logo surgiram estudos sobre tais rotações. Carroll (1953) explorou analiticamente a definição de matriz simples de pesos. Carroll percebeu que os critérios (3), (4), e (5) de Thurstone (1947) implicavam em uma função do produto interno de pares de colunas da matriz de pesos. Seu trabalho culminou na rotação quartimax, que busca maximizar a variância de cada par de pesos. Alguns anos depois, (Kaiser, 1958) publicou um novo método de rotação varimax que considerava não pares de pesos, mas pares de colunas da matriz de peso, ficando assim mais bem alinhado com os critérios de Thurstone. Hoje, a interpretação dos modelos receptores depende crucialmente da rotação, e a varimax é a mais utilizada no caso das técnicas explicadas até então.

Como a grande maioria dos dados utilizados em modelos receptores é atrelada à massa, não se espera números negativos nas matrizes de dados X . Observe que todos os métodos anteriormente explicados requerem uma normalização (centralização e escalação) de X . Além disso, é improvável⁸ hoje termos uma fonte de emissão que tenha emissão negativa, portanto fatores negativos. Porém, há como pressupor que nossos fatores são não negativos ao projetar o espaço latente. Assim é baseado o NMF, definido pela aproximação de $X \in \mathbb{R}^{p \times n}$ pela multiplicação de duas matrizes, $W \in \mathbb{R}_+^{p \times k}$ e $H \in \mathbb{R}_+^{k \times n}$ (Boutsidis & Gallopoulos, 2008):

$$X \rightarrow WH$$

Tal qual FA, temos um número de fatores k estimado antes da análise. Esta projeção define um dicionário de k perfis químicos (colunas de W) e os coeficientes da combinação linear não negativa dos perfis (H) que reconstruem uma aproximação de X . Repare que matematicamente, X não necessita ser não negativo, porém não há solução perfeita para tal caso, pois não há como expressar um número negativo pela soma de não negativos. Repare também que não procuramos mais uma solução analítica, mas uma aproximação numérica. Portanto, entramos em um terreno mais clássico do aprendizado de máquina, onde expressamos o problema por uma

-
- 3) *Para cada par de colunas em W precisa haver várias variáveis as quais $W_{r,p}$ é próximo de 0 em uma coluna, mas não na outra.*
 - 4) *Para cada par de colunas em W , uma grande proporção de variáveis precisa ter zeros em ambas as colunas. Esta se aplica a fatorações com mais de quatro fatores.*
 - 5) *Para cada par de colunas deve haver preferivelmente apenas um pequeno número de variáveis com pesos não próximos de 0 em ambas as colunas.*

⁸ Improvável pois, por exemplo, não se espera que uma fábrica capture MP no final de semana. Mas existem fontes negativas, ditos sorvedouros, e existem fontes que podem variar do positivo para o negativo em teoria, como veículos elétricos com ar-condicionado, que podem captar mais MP do que emitem no desgaste de componentes.

minimização (ou maximização) de uma função objetivo para alcançar a minimização de um erro, e, portanto, a otimização de um problema.

Para resolver o NMF, define-se uma matriz $A \in \mathbb{R}_+^{p \times n}$ não negativa ao invés de X , e propõe-se o seguinte problema: Dado $A \in \mathbb{R}_+^{p \times n}$, $k \in \mathbb{N}$, $k < \min(p, n)$, encontre $W \in \mathbb{R}_+^{p \times k}$ e $H \in \mathbb{R}_+^{k \times n}$ que:

$$\arg \min_{W, H} \phi(A, WH): \mathbb{R}^{p \times n} \times \mathbb{R}^{p \times n} \rightarrow \mathbb{R}_+$$

Sendo ϕ uma métrica de distância. A distância mais simples é Norma de Frobenius (que é apenas uma extensão matricial da distância euclidiana comum) $\|A - WH\|_F$. Isto leva à necessidade de utilizar algoritmos iterativos de busca empregados à função objetivo.

Existem inúmeros algoritmos que buscam o mínimo de uma função. Um exemplo (utilizado nesta pesquisa para o NMF) é a Minimização por Coordenada (do inglês, coordinate descent, ou coordinatewise minimization, (Friedman et al., 2007). Ele funciona buscando o mínimo de uma função iterando em cada variável (coordenada), buscando uma modificação nela que minimize a função alvo enquanto fixa as demais variáveis. Ela é expressa da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} x_1^s &= \arg \min_{x_1} f(x_1, x_2^{(s-1)}, x_3^{(s-1)}, \dots, x_n^{(s-1)}) \\ x_2^s &= \arg \min_{x_2} f(x_1^{(s-1)}, x_2, x_3^{(s-1)}, \dots, x_n^{(s-1)}) \\ &\vdots \\ x_n^s &= \arg \min_{x_n} f(x_1^{(s-1)}, x_2^{(s-1)}, x_3^{(s-1)}, \dots, x_n) \end{aligned}$$

Sendo $s = 1, 2, 3, \dots$ o passo da iteração. O algoritmo para quando se atinge um limiar de tolerância de f ou um número máximo de iterações.

O grande problema do NMF é a inexistência de uma solução analítica para um número de fatores k arbitrário. Gregory & Pullman (Gregory & Pullman, 1983, apud Boutsidis & Gallopoulos, 2008) provaram que existe um k que nos permite uma distância 0 ($A = WH$). Portanto, no caso da escolha de um k diferente, temos um problema de otimização não-convexo. Esta é uma situação longe de ideal para otimização, pois não há um mínimo global, logo não há uma solução única. Desta forma, o algoritmo de busca não tem mais o objetivo de encontrar o mínimo global, mas “bons” mínimos locais. Tais algoritmos utilizam uma inicialização aleatória (positiva) para W e H , e são fortemente influenciados por ela. Para obter um resultado satisfatório e robusto, seria necessário inicializar o NMF com centenas de W e H diferentes, e ainda assim os resultados não teriam necessariamente uma convergência única, de forma que não se pode utilizar de uma única estratégia estatística para representá-los (como a média

por exemplo). (Boutsidis & Gallopoulos, 2008) propôs uma inicialização não aleatória que torna a convergência dos algoritmos mais ágil e tende a apresentar uma matriz W mais dispersa, o que está alinhado com os critérios de Thurstone. Tal inicialização é conhecida como NNDSVD, (*Nonnegative Double Singular Value Decomposition*, ou SVD duplo não negativo em tradução livre).

Atualmente, a EPA tem sua implementação do NMF chamada PMF5 (Norris et al., 2014). Ela herda seu nome dos artigos originais do NMF, onde ele era denominado Fatoração de Matriz Positiva (*Positive Matrix Factorization*, Paatero & Tapper, 1994). A diferença fundamental entre o NMF e PMF5 é a função objetivo ser ponderada pela incerteza da medida (U). A nomenclatura dos modelos anteriores foi padronizada para melhorar o entendimento do leitor, porém, como o PMF5 é um modelo proprietário da EPA, utilizarei a nomenclatura oficial dele. Tendo n variáveis, m observações e p fatores estimados, sendo $X \in \mathbb{R}_+^{n \times m}$ o conjunto de dados, $G \in \mathbb{R}_+^{n \times p}$ a matriz de pesos, $F \in \mathbb{R}_+^{p \times m}$ a matriz de fatores pelo tempo e $U \in \mathbb{R}_+^{n \times m}$ a matriz de incertezas da medida, temos que (Norris et al., 2014):

$$\arg \min_{W,H} \frac{\phi(A,WH)}{U} = \arg \min_{W,H} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj}}{u_{ij}} \right] = \arg \min_{W,H} Q(X, G, F, U)$$

Logo, temos Q como função objetivo do PMF5, sendo ela a Norma de Frobenius dividida pela incerteza⁹ da medida. Isto faz com que medidas mais incertas tenham menos impacto na minimização da função objetivo. Além disto, o PMF5 apresenta duas medidas de Q , sendo elas nomeadas $Q(\text{true})$, definida acima, e $Q(\text{robust})$ definida como Q calculado sem os pontos não modelados, ou seja, os outliers. A definição de outliers tomada pelo PMF5 é qualquer ponto cujo resíduo seja maior do que 4 vezes a incerteza. Isto cria o efeito onde observações impactadas por eventos pontuais de poluição intensa sejam ignorados pelo $Q(\text{robust})$. Em contrapartida, caso as incertezas do conjunto de dados como um todo estejam altas, o $Q(\text{true})$ se aproxima do $Q(\text{robust})$, pois o efeito da divisão pela incerteza se sobrepõe ao efeito dos outliers.

O PMF5 roda sobre o sistema de resolução de equações multilíneas *Multilinear Engine 2* (ME-2; Paatero (1999)). O Algoritmo de busca do mínimo de Q empregado pelo ME-2 é o Gradiente Conjugado (Hestenes & Stiefel, 1952). O Gradiente Conjugado é um algoritmo de minimização análogo à Minimização por Coordenada

⁹ Tal incerteza é a incerteza total da medida, englobando todas as incertezas, seja experimental, epistemológica, sistemática etc. O PMF5 sugere um cálculo a partir do erro de medida de cada variável. Porém é seguro afirmar que considerar apenas a incerteza experimental é subestimar a incerteza como um todo. Por conta disto, o PMF5 permite o usuário adicionar uma porcentagem extra de erro global. Tipicamente utilizamos 10-20%. Mas perceba que quanto maior o erro da variável, menos ela importa para o modelo, e quando adicionado um erro percentual global, isto faz o modelo dar mais ainda atenção às variáveis com menor erro. Na prática, este erro global simplifica a dimensionalidade da entrada do modelo.

no sentido de ser um processo iterativo onde se escolhe uma direção, e um passo utilizando a direção do gradiente da função. Porém o Gradiente Conjugado é uma versão mais eficiente e geral do que a Minimização por Coordenada pois a direção escolhida não é limitada à uma única coordenada, e ela é ponderada pelo gradiente nos dois passos anteriores, gerando assim uma resistência a cair em mínimos locais. Além disso, o comprimento do passo é computado em relação às variáveis locais, o que torna o algoritmo computacionalmente barato. E o comprimento do passo é proporcional ao gradiente da função, tornando-a mais ágil quando longe do mínimo e mais detalhada quando próxima (Figura 9).

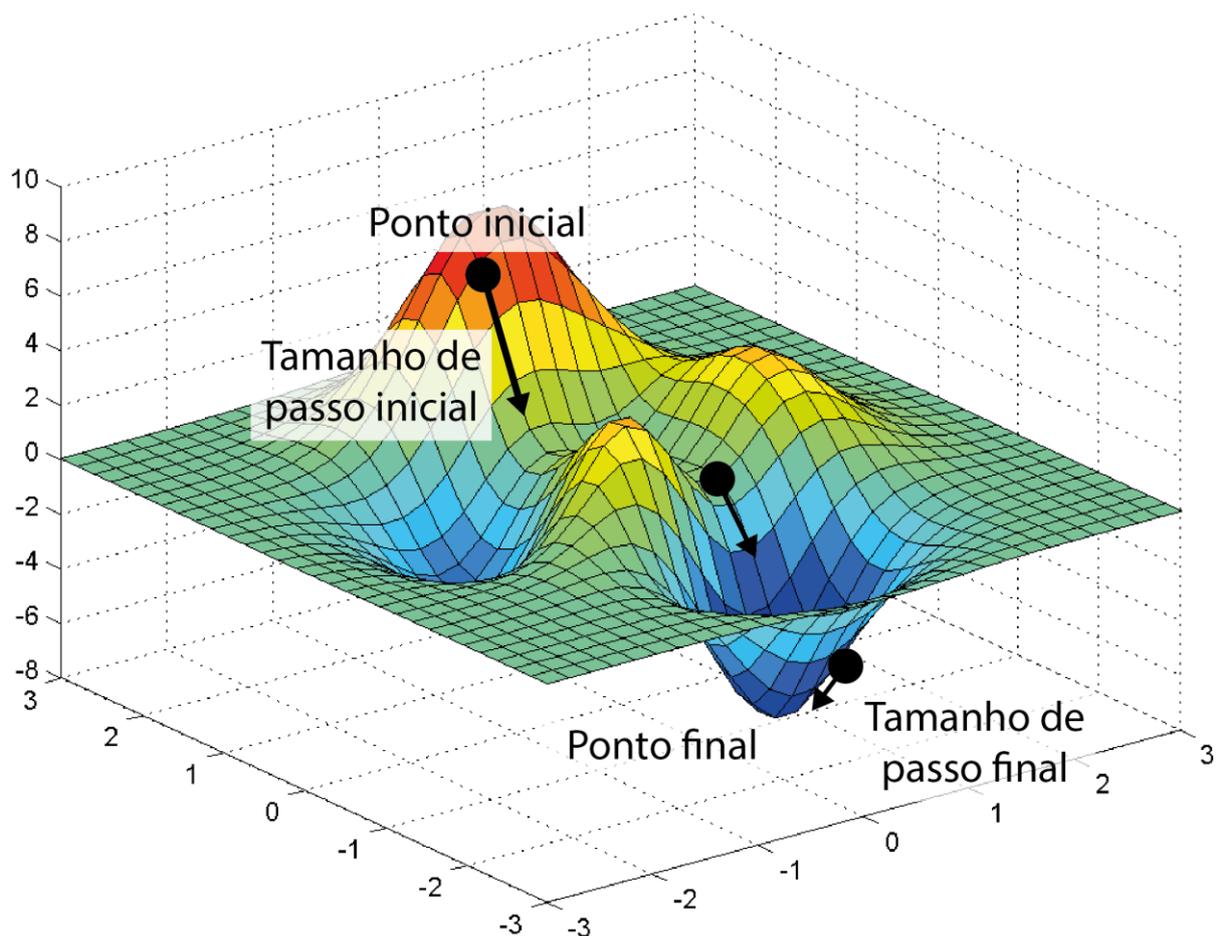


Figura 9 - Ilustração do Método do Gradiente Conjugado. A superfície representa a função erro em três dimensões. O ponto inicial do Método do Gradiente Conjugado utiliza um passo largo inicialmente e adapta o tamanho do passo no percorrer do caminho até chegar em um passo mínimo próximo ao mínimo (provavelmente global) da função erro. Adaptado de Norris et al. (2014).

O PMF5 tem como foco a estimativa de erros de diversas naturezas. Isto se dá por conta do seu caráter diagnóstico acreditado pela EPA. O PMF5 analisa dois tipos de erro principais: O erro devido a outliers, e o erro devido à ambiguidade rotacional. Para estimar ao erro de outliers, o PMF5 utiliza a técnica bootstrap. O bootstrap foi implementado com os seguintes passos:

1. Define-se um tamanho de bloco (calculado estatisticamente, mas podendo ser alterado pelo usuário).
2. Define-se um número de bootstraps. 100 é o recomendado, 20 o mínimo.
3. Define-se uma correlação mínima entre os fatores do bootstrap e os originais.
4. Para cada bootstrap, obtém-se um conjunto de dados novo baseado no original, formado por uma amostragem do original em blocos com tamanho definido em (1). A amostragem é aleatória e tem o objetivo de construir um conjunto de dados do mesmo tamanho do que o original.
5. O NMF é calculado neste conjunto.
6. Para cada fator encontrado no NMF, compara-se ele aos fatores encontrados no original utilizando a correlação de Pearson. Caso a maior correlação encontrada seja menor do que a correlação mínima definida em (3), tal fator é contado como não-mapeado. Caso ele seja mapeado, ele é associado ao fator com maior correlação.

Após o bootstrap, obtemos uma matriz de mapeamento, com os fatores originais nas colunas e os fatores de bootstrap nas linhas. Nas células ficam as contagens de mapeamentos. Obtemos também um vetor de fatores não mapeados. Esta matriz nos indica não só o impacto de outliers como também parte da ambiguidade rotacional, pois caso haja fatores ambíguos, eles tendem a compartilhar mapeamentos, reduzindo o número de mapeamentos perfeitos. Na prática, não aceitamos resultados com menos de 90 mapeamentos perfeitos na maioria dos fatores, com exceção de até 80 mapeamentos em fatores especiais, por conta de alguns fatores não serem ortogonais entre si no mundo real. E espera-se que não haja mais de 10 fatores não-mapeados, idealmente 0.

Em teoria, por conta do teorema do limite central, a distribuição dos bootstrap são normais. Dessa forma, poderíamos calcular estatísticas de qualidade de dados baseados nela como o desvio padrão, e intervalo de confiança. Todavia, como o número de amostras da campanha pode ser pequeno, o mais prudente é o relatório de estatísticas robustas, como mediana e quartis (Morgan, 2017).

Para estimar o erro devido à ambiguidade rotacional, o PMF5 utiliza a técnica de displacement. Ela se trata de uma técnica iterativa de força bruta onde cada valor de cada perfil de cada fator (ou seja, cada valor da matriz G) é aumentado e reduzido até alterar o Q por um valor dQ_{max} e então o resto das matrizes G e F são computadas, minimizando o Q novamente. O PMF5 calcula o displacement para dQ_{max} de 4, 8, 15 e 25, mas apenas fornece gráficos para o $dQ_{max} = 4$. O PMF5 fornece um relatório com a maior variação de Q no processo, e com uma matriz de não-mapeamentos, entre os fatores originais (colunas) e os displacements com os diferentes valores de dQ_{max} (linhas). Caso haja não-mapeamento na linha do $dQ_{max} = 4$, a solução do NMF é considerada ambígua e invalidada. Se a variação de Q superar 1%, ela deve ser reportada

O PMF5 utiliza a combinação de bootstrap e displacement para calcular ambos os erros ao mesmo tempo. Este método é extremamente lento, pois ele calcula o bootstrap para cada displacement na matriz G. Porém, a EPA recomenda não aplicar o método conjunto em todas as variáveis (linhas de G), pois, além do tempo de computação, variáveis com erros grandes criam estimativas de erro superestimadas. Desta forma, recomenda-se a utilização de poucas variáveis com alta confiança e que sejam representativas dos fatores.

O PMF5 disponibiliza ferramentas para explorar o espaço rotacional da solução do NMF. Teoricamente, o NMF não permite rotações, por conta da restrição de os fatores serem positivos. Porém, transformações lineares ainda podem ocorrer, modificando o Q. O espaço para tais transformações do NMF é menor do que o de rotações do PCA ou FA por ser reduzido ao primeiro quadrante, porém, ainda podem ser encontradas soluções para o NMF com maior Q, porém melhor sentido físico. A primeira ferramenta do PMF5 é a rotação Fpeak, na qual utilizamos um parâmetro que aumenta (ou diminui, caso seja negativo) a variância de F do modelo original, então recalculamos G e Q. Aumentar a variância de F reduz a de Q e vice-versa, portanto, valores positivos do Fpeak tendem a ressaltar a “forma” do perfil como um todo, e valores negativos ressaltam elementos característicos da fonte. A EPA recomenda não considerar Fpeaks que gerem uma alteração no Q maior do que 5%.

Talvez, a maior vantagem do uso do ME-2 no PMF5 é a possibilidade de inserir outras restrições (*constraints* no inglês) ao espaço latente. No caso o PMF5 permite inserir conhecimentos prévios sobre fontes conhecidas como perfil temporal de atividade e perfil químico. Logicamente, não deve se colocar todas as razões elementares de um perfil químico conhecido no modelo, pois outros erros analíticos e experimentais podem estar sendo modelados com o fator, porém, razões elementares de elementos químicos característicos¹⁰ podem aproximar o modelo da realidade física. Além, de razões elementares, o PMF5 permite incluir equações de forma direta e tem um conjunto de ferramentas rápidas como “diminuir tal elemento no fator até certo dQmax” e “fixar o valor do elemento em tanto no fator”. Após a aplicação das restrições extras, um novo modelo é calculado o qual erros precisam ser reavaliados utilizando bootstrap e displacement.

Vários problemas paralelos podem influenciar a modelagem. Um deles é a “maldição da dimensionalidade”¹¹ (Bellman, 1966) que trata de vários efeitos na modelagem de dados quando utilizamos conjuntos de dados com muitas dimensões (variáveis). No caso do NMF, Norma de Frobenius perde sentido. Para entender intuitivamente isso, considere a distância euclidiana (o caso base da Norma de Frobenius). Imagine que

¹⁰ Também conhecidos como traçadores, são elementos que não são comumente encontrados em outras fontes. Não necessariamente há um vínculo com a presença relativa dele, mas considerando que fontes complexas costumam ter uma fração de todos os elementos analisados em laboratório, há certa tendência de traçadores serem os elementos mais abundantes da fonte.

¹¹ Este é o termo original.

temos uma sala de aula em que medimos a altura dos estudantes. Cada estudante é representado por um número em uma dimensão no espaço vetorial. Agora imagine uma estudante, Alice, que tem altura 1 na unidade de medida que utilizamos. A distância entre ela e o centro do espaço vetorial é 1. Agora imagine que medimos o peso deles também. Alice por acaso tem peso 1 também. Porém, agora a distância entre ela e o centro do espaço vetorial é raiz de 2. Perceba que quanto mais características dos estudantes medimos, menor a diferença entre Alice e o centro do espaço vetorial, tendendo à 0 com infinitas dimensões. E perceba que eu utilizei o centro do espaço vetorial para ser intuitivo, mas isto é válido para qualquer par de pontos. Desta forma, quanto mais variáveis colocamos na entrada do NMF, menos sentido haverá na distância utilizada em sua função objetivo.

Outro aspecto da “maldição da dimensionalidade” é a de que para “realmente” compreender a relação entre as variáveis de entrada do modelo, ele precisa ser treinado com exemplos de todas as interações possíveis entre elas. E quanto mais variáveis se adiciona, por combinatória, as interações crescem exponencialmente. Ou seja, para cada nova variável que se acrescenta ao conjunto de dados, o número de observações deve aumentar iterativamente. Deste ponto, se deriva a questão da representatividade relativa de eventos. Para entender de forma intuitiva, se temos um conjunto de 100 amostras em São Paulo onde em 2 delas há poluição de Cubatão vindo com a brisa marítima, a proporção entre Cubatão e outras fontes pode ser insuficiente para caracterizar Cubatão como uma fonte de emissão, juntando-a em outras fontes similares ou até simplesmente “atribuindo” às incertezas.

Neste trabalho, as aplicações dos modelos receptores foram feitas utilizando a biblioteca *scikit-learn* em *Python*, e a aplicação do PMF5.0 da EPA.

3 Frota veicular

A frota veicular da RMSP não é uma fonte de emissão simples. Neste capítulo iremos reportar nossos achados principais quanto suas emissões totais, perfil químico das emissões e suas características magnéticas.

3.1 O Experimento dos Túneis

O “Experimento dos Túneis” foi realizado entre 27 de outubro e 11 de novembro de 2018. Para caracterização de emissão da frota veicular, este estudo utilizou dois túneis na região de São Paulo, um dentro da cidade (Túnel Jânio Quadros, TJQ) e um no anel rodoviário (Túnel Rodoanel 2, TRA; Figura 10). Os túneis foram escolhidos por terem mais de 1 km de extensão, serem representativos de frotas diferentes (a frota que passa pelo TJQ é exclusivamente composta por LDVs, e o TRA tem alta porcentagem de HDVs por fazer parte do anel viário da cidade), por serem parte de um estudo corrente desde 2001, pela disponibilidade do suporte das empresas que administram os mesmos, e por serem relativamente seguros quando comparados com outras opções.

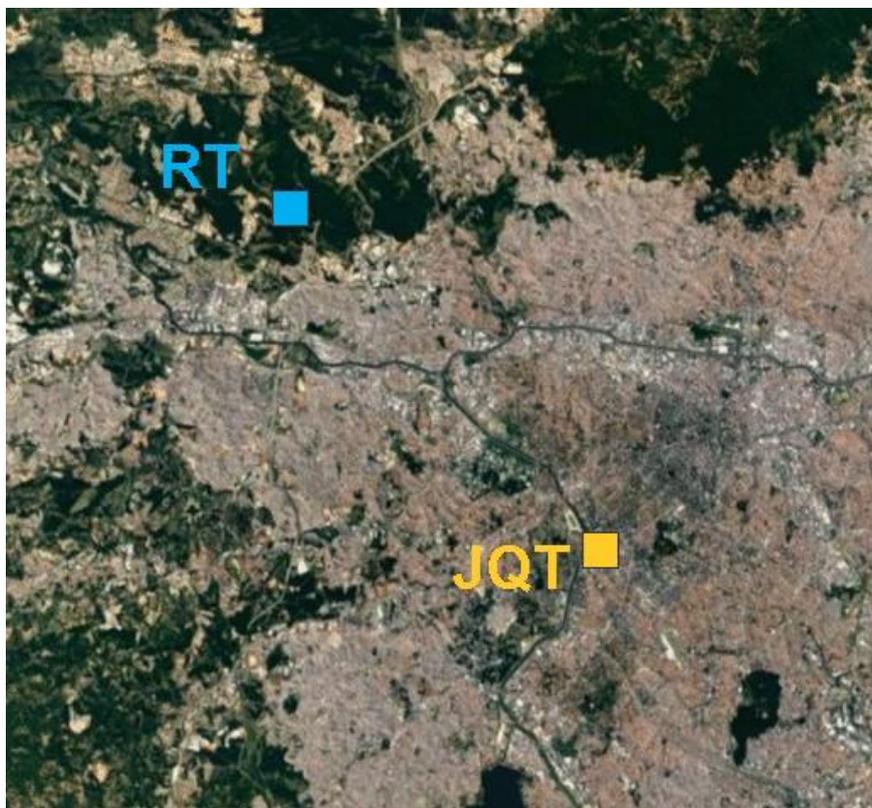


Figura 10 - Localização dos túneis utilizados na pesquisa em relação à mancha urbana de São Paulo (Pereira, Nogueira, et al., 2023).

A série de experimentos em túneis do LAPAt é realizada desde 2001, com quatro experimentos até então (2001, 2004, 2011, e 2018). Ao menos 11 artigos foram

gerados a partir destes experimentos, analisando gases e MP. Na série, os túneis Jânio Quadros (todos os anos), Rodoanel 2 (a partir de 2011) e Maria Maluf (antes de 2011) foram utilizados. Os resultados do ano de 2001 não geraram artigos exclusivos sobre ele, mas os dados foram utilizados posteriormente em outras publicações.

No contexto do experimento, não havia informação suficiente para distinguir todos os tipos de veículos definidos pela legislação. Portanto, utilizamos uma simplificação ao categorizar os veículos como leves (LDVs, do inglês *ligh-duty vehicles*) e pesados (HDVs, do inglês *heavy-duty vehicles*). Além disto, fizemos a simplificação de assumir que veículos que utilizam diesel são HDVs e os que utilizam gasolina ou etanol são LDVs. Seguindo estes critérios, 6% da frota é composta por HDVs e o restante por LDVs. Isto complica a interpretação dos resultados referentes aos LDVs.

Não temos informação quanto ao uso dos freios no interior dos túneis. Isto é um fator importante a se considerar na análise dos dados do experimento, visto que nossa metodologia pressupõe (de forma implícita) um comportamento equivalente entre as frotas em ambos os túneis. Pode-se argumentar que o TRA tem veículos maiores, e que isso acarreta uma presença maior do uso de freios, porém o túnel é quase perfeitamente reto, enquanto o TJQ contém muitas curvas e apresenta trânsito nos horários de pico. Portanto, é de se esperar uma presença maior de emissões de freios nos LDVs, o que causa uma subestimação nas emissões de HDVs dos compostos associados a freios de LDVs. Não iremos inferir ou quantificar este efeito por falta de dados relacionados.

Os valores medianos dos FEs são apresentados excluindo os valores discrepantes (outliers), calculados para o período dos experimentos, de 29 de outubro a 1º de novembro para o TRA, caracterizado por uma maior proporção de HDVs, e de 7 a 11 de novembro para o TJQ. Os desvios-padrão dos FEs foram calculados como indicadores de sua incerteza e confiabilidade. O teste U de Mann-Whitney foi adotado para comparações entre grupos de amostras, considerando a distribuição não normal.

3.1.1 Os túneis, suas imediações e a geologia local

O TJQ é utilizado principalmente por LDVs e motocicletas, uma vez que caminhões são proibidos de trafegar no mesmo. Em contrapartida, o TRA tem um grande fluxo de HDVs, porém apresenta majoritariamente LDVs e motocicletas. Isto nos permite separar a contribuição de cada frota utilizando a metodologia de (Marr et al., 1999). Entretanto, é importante observar que os veículos que utilizam o TRA tendem a ser mais antigos do que os que trafegam pelo TJQ, o que está diretamente ligado com a emissão deles pois os veículos mais novos apresentam tecnologias mais limpas. Isto acarreta um viés na análise onde as emissões dos LDVs são necessariamente subestimadas, e as dos HDVs são superestimadas. Entretanto, não há como estimar o erro causado por isto, uma vez que não temos a informação da idade dos veículos.

O TJQ está localizado na região sudoeste da Cidade de São Paulo, conectando um dos polos financeiros da cidade (sentido “centro”) ao acesso para regiões com população de alta renda e para a Marginal Pinheiros (sentido “bairro”), uma das principais vias expressas da cidade (Figura 11). Ele passa por baixo do Rio Pinheiros, sendo um ponto de acesso chave para região. Ele é composto por apenas duas faixas, com velocidade máxima permitida de 50 km/h (em 2018, sem radar de detecção de velocidade; 70 km/h em 2011), tem 1150 m de comprimento e 3.5 m de altura. No período do experimento, o TJQ apresentou uma mudança de sentido diária, indo do bairro para centro de manhã, das 06:00 até as 10:00 e centro para bairro no restante do dia (Figura 13). O TJQ apresenta uma bifurcação na direção do bairro no final do seu trajeto, com uma saída perto do acesso à via expressa (sul), e outra para as áreas domiciliares e vias de acesso para fora da cidade (norte). Aproximadamente no meio do trajeto do túnel existe um recuo e uma área de manutenção gradeada, onde ficaram nossos equipamentos durante a coleta. Ao lado da saída sul do TJQ, no sentido bairro, existe uma base da Companhia de Engenharia de Tráfego (CET), composta por um grande estacionamento pouquíssimo usado e um pequeno prédio. A CET gentilmente nos cedeu um espaço na base para a coleta externa. A coleta no TJQ foi realizada entre 6 e 11 de novembro de 2018.

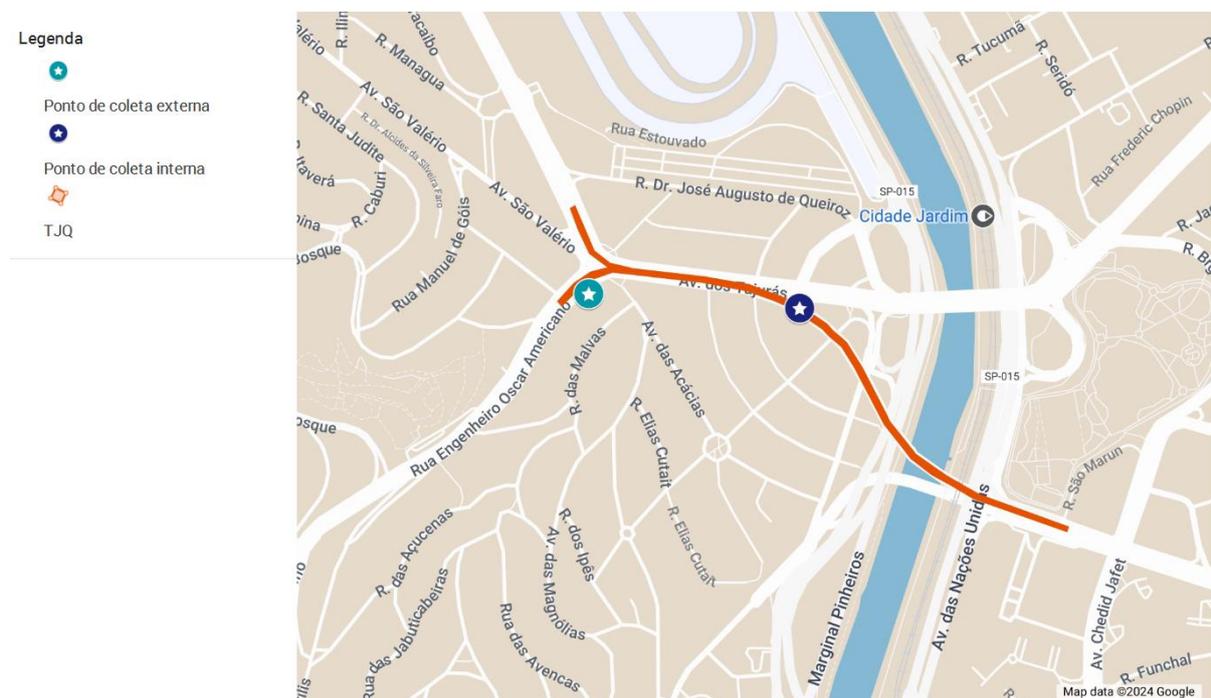


Figura 11 - Mapa da localização dos pontos de coleta no TJQ. O mapa encontra-se disponível on-line no link <https://shorturl.at/bHPW9>. Mapa cartográfico completo no APÊNDICE A. Mapa base: Google My Maps.

O pavimento do TJQ é feito de cimento Portland (Suzuki et al., 2011), composto principalmente de óxidos de Ca (63-67%), Si (19-23%) e Al (3-7%) com pequenas contribuições de Fe, Óxidos de S, Mg, K e Na (Bye, 1999), que compõem parte das emissões de não exaustão de Al.

As entradas do TJJQ estão situadas sobre o depósito sedimentar aluvial do rio Pinheiros, circundadas pela porção médio-distal da formação geológica Rezende. Uma análise química dos sedimentos aluviais próximos ao TJJQ a montante indica um alto teor de Cu, Cr, Al e Pb (I. S. da Silva et al., 2002). Uma análise da formação Rezende na periferia da região apresentou elevadas quantidades de Al com vestígios de Fe, Mo e Ti (Sant'Anna & Valarelli, 1999). Portanto, espera-se que a poeira do solo seja composta principalmente por Ca e Al do pavimento e ambos os solos com possibilidade de Cu, Cr e Pb dos sedimentos aluviais e Fe, Mo e Ti distais. Por conta do substrato de coleta do material e da metodologia analítica, Si não pode ser quantificado nesses experimentos.

O TRA é parte do anel viário da Cidade de São Paulo (Figura 12). Ele conecta os quilômetros iniciais da Rodovia Presidente Castelo Branco, onde fica a região industrial à oeste da Cidade de São Paulo entre Barueri e Osasco com a saída noroeste da região urbana pela Rodovia dos Bandeirantes. Ele atravessa o monte localizado ao oeste do Pico do Jaraguá, sob terras da Fazenda Itahyê. O TRA na realidade é composto de dois túneis paralelos, com acessos de manutenção entre eles, nos quais o mais próximo do centro abrigou nossos equipamentos. Cada túnel tem três faixas com, 1700 m de extensão e 5.5 m de altura. Sua velocidade máxima permitida é 100 e 80 km/h para LDVs e HDVs respectivamente. Ao lado da saída sul, na direção da Rodovia Presidente Castelo Branco, está presente uma base pouco utilizada do Grupo CCR RodoAnel (CCR), a empresa responsável pelo trecho da estrada no qual o TRA faz parte. O CCR gentilmente nos cedeu um espaço na base para coleta externa. A Polícia Rodoviária nos ofereceu espaço para coleta em um posto localizado 2,6 km ao norte do TRA, porém o espaço ficava no estacionamento do posto, que era intensamente utilizado. As ignições dos carros no estacionamento do posto poderiam afetar a composição do MP local, então infelizmente recusamos o local. A coleta no TRA foi realizada do dia 27 de outubro a 3 de novembro de 2018.

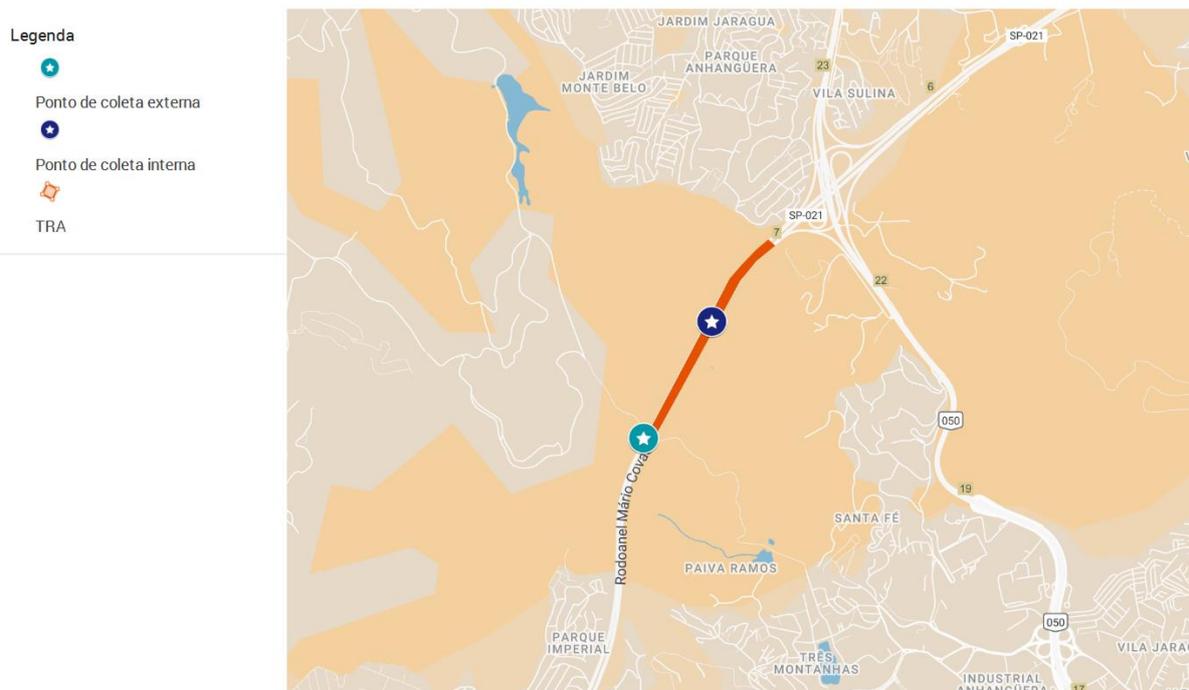


Figura 12 - Mapa da localização dos pontos de coleta no TRA. O mapa encontra-se disponível on-line no link <https://shorturl.at/hLX36>. Mapa cartográfico completo no APÊNDICE A Mapa base: Google My Maps.

O TRA está localizado na formação geológica Morro Doce. Sua entrada norte está situada no encontro da unidade metasandstônica de feldspato da formação geológica Boturuna, da unidade metavulcanoclástica da formação geológica Morro da Pedra Preta e da formação geológica Morro Doce. Sua entrada sul também está situada na formação geológica Boturuna. A descrição petrológica desta região foi feita por Martin & Juliani (2000). A formação geológica Morro Doce é composta por um metaconglomerado e uma unidade metarcosiana. O metaconglomerado é composto por fragmentos granitóides (composição variada), quartzo e quartzitos (SiO_4), máficos (Mg e Fe), epídotos (Ca, Al ou Fe sorosilicatos), xistos (composição variada), plagioclásio ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ à $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) e feldspato potássico (KAlSi_3O_8) sobre matriz de quartzo (40-60%), biotita ($\text{K}(\text{Mg,Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$, 2-15%) e moscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{F,OH})_2$, 5%). A unidade metarcosiana é composta por fragmentos de feldspato potássico em uma matriz composta por quartzo (50-60%), feldspato potássico (25%), plagioclásio (10-15%) e biotita (10%). A unidade de feldspato metasandstônico da formação geológica Boturuna é composta por quartzo (45-65%), muscovita (5-45%), biotita (10%), microclina (KAlSi_3O_8) e plagioclásio (5% juntos). A unidade metavulcanoclástica da formação geológica Morro da Pedra Preta é composta principalmente por hornblenda ($(\text{Ca,Na})_{2-3}(\text{Mg,Fe,Al})_5(\text{Al,Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH,F})_2$, 55-65%) e plagioclásio (35-45%). Os minerais descritos levam a esperar uma fração crustal de emissões não exaustivas apresentando Al, Fe, K, Mg e Ca.

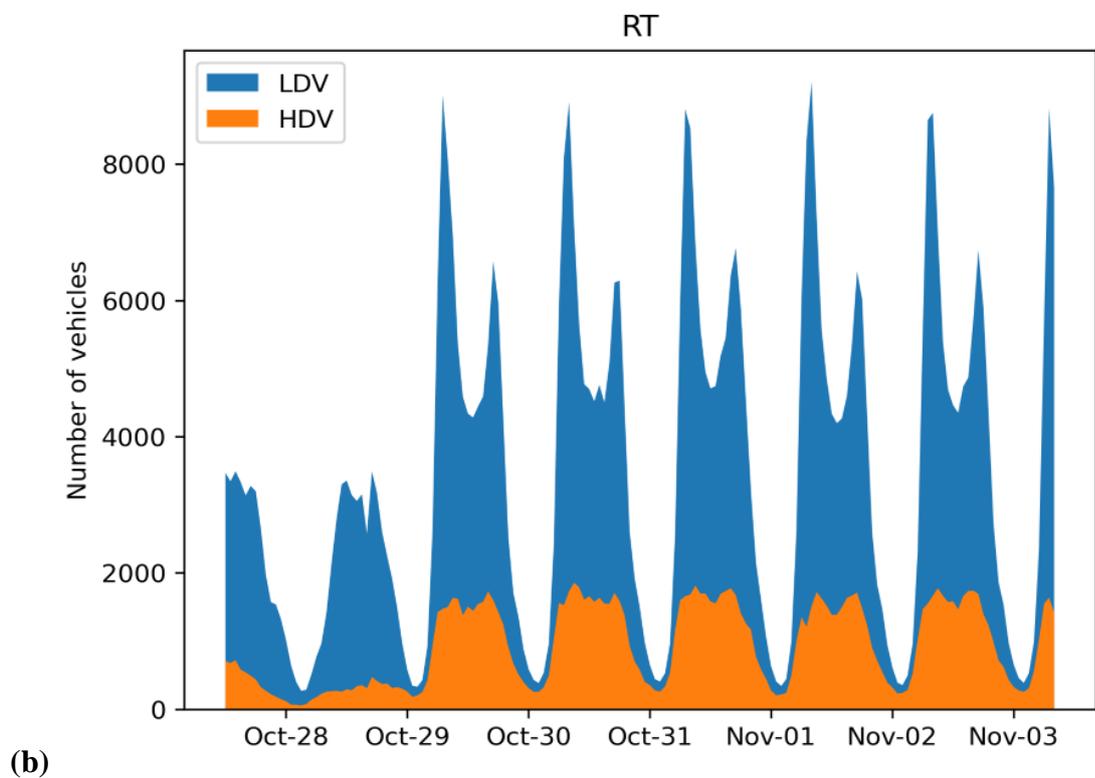
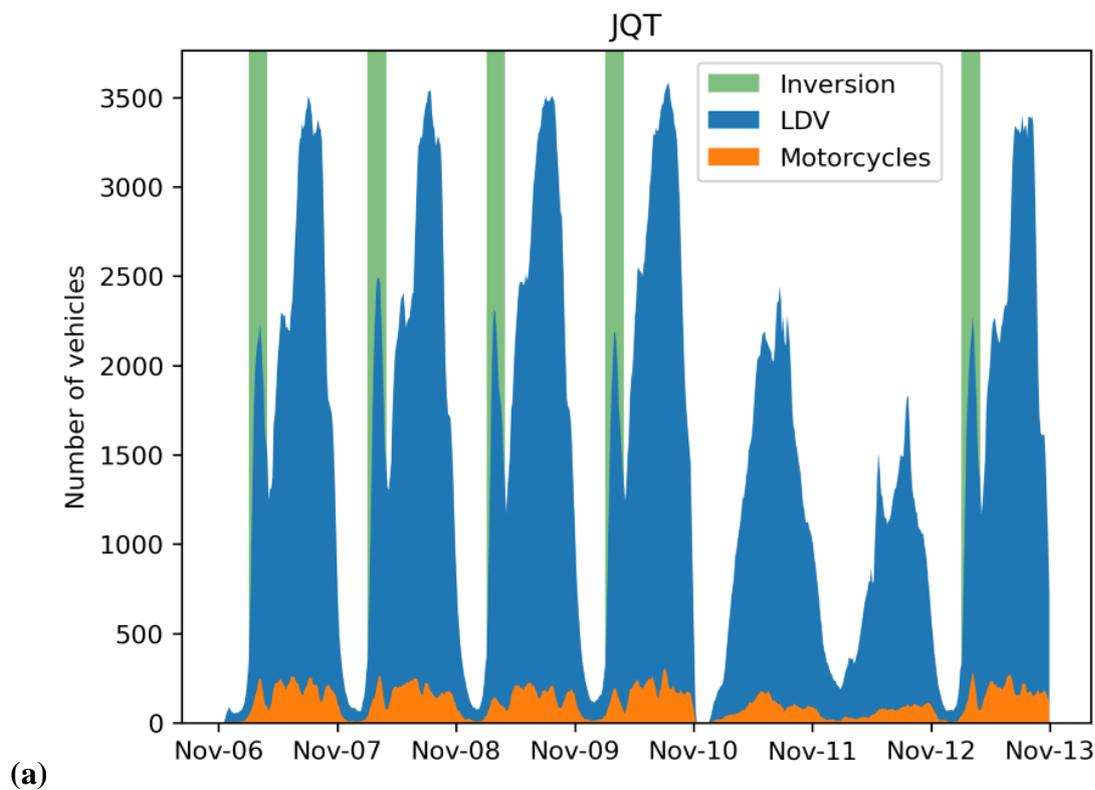


Figura 13 - Contagem horária de veículos nos túneis Jânio Quadros (a) e Rodoanel 2 (b). Dias 27 e 28 de outubro, e 3, 10 e 11 de novembro foram finais de semana, enquanto dia 2 de Novembro foi um feriado. Os períodos de inversão do sentido do Túnel Jânio Quadros estão marcados em verde (6 a 10 da manhã). Fonte: (Pereira, Nogueira, et al., 2023).

3.1.2 Os dados químicos e magnéticos

É importante ressaltar que a questão da segurança foi prioritária no experimento. Com isto em mente, escolhemos os pontos de coleta na configuração final, o que acabou gerando problemas nas medidas do TRA discutidos mais à frente. Além da violência urbana e risco de perda de equipamentos, o local de estudo é considerado de risco pelos administradores dos túneis. Isto impossibilitou a coleta de um número expressivo de amostras por túnel. No total, foram coletadas 56 amostras, 28 amostras em cada túnel, sendo 4 por dia (referentes ao $PM_{2.5}$ e PM_{10} dentro e fora dos túneis), durante 7 dias. No TJQ, 5 dos 7 dias eram dias úteis, e no TRA, 4 dos 7 eram dias úteis (dia 2 de novembro é um feriado nacional). Cada amostra correspondia a uma coleta de 12 horas, iniciadas às 10:00 e finalizadas às 22:00, caracterizando, então, o segundo pico diário do tráfego (Figura 13).

O baixo número de amostras nos levou a empregar o uso de medianas (em contrapartida a médias) para reportar os dados deste trabalho. Isto se deve à baixa sensibilidade da mediana à outliers. Além disto, empregamos o teste U de Mann-Whitney para todas as comparações entre LDVs e HDVs.

Abaixo estão as descrições dos dados químicos adquiridos no experimento dos túneis. O foco deste estudo não abrange hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), carbonos, orgânicos, e dados toxicológicos, porém estes componentes foram quantificados e reportados nos artigos publicados. Isto formou a descrição química mais completa de dados de túneis já feita até onde temos conhecimento. Os detalhes das outras caracterizações podem ser encontrados nos artigos Nogueira et al. (2021); Pereira, Kamigauti, et al. (2023); Pereira, Nogueira, et al. (2023). Neste trabalho, iremos reportar os dados de composição elementar e mencionar outros dados apenas quando importantes para discussão. A descrição química das emissões internas dos túneis (medianas da subtração do MP interno e externo) encontra-se na Figura 14 para $MP_{2.5}$ e no APÊNDICE A para MP_{10} . Observa-se que, além da fração não identificada, grande parte do MP é composta por carbonos e compostos iônicos, com os demais elementos compondo apenas uma fração minoritária. Outro ponto de importância é a predominância de compostos de carbono no TRA, em comparação com o TJQ, impacto direto da diferença entre a frota de LDVs e HDVs. Isto também reflete diretamente na quantidade de HPAs como reportado em Pereira, Nogueira, et al. (2023). Em especial, a fração pirolisada dos carbonos (PC) se apresenta quase exclusivamente no interior do TRA, e a fração do carbono elementar 3 apresentou alta predominância no mesmo túnel. Isto indica que estas frações de compostos de carbono são emitidas em grande quantidade por HDVs.

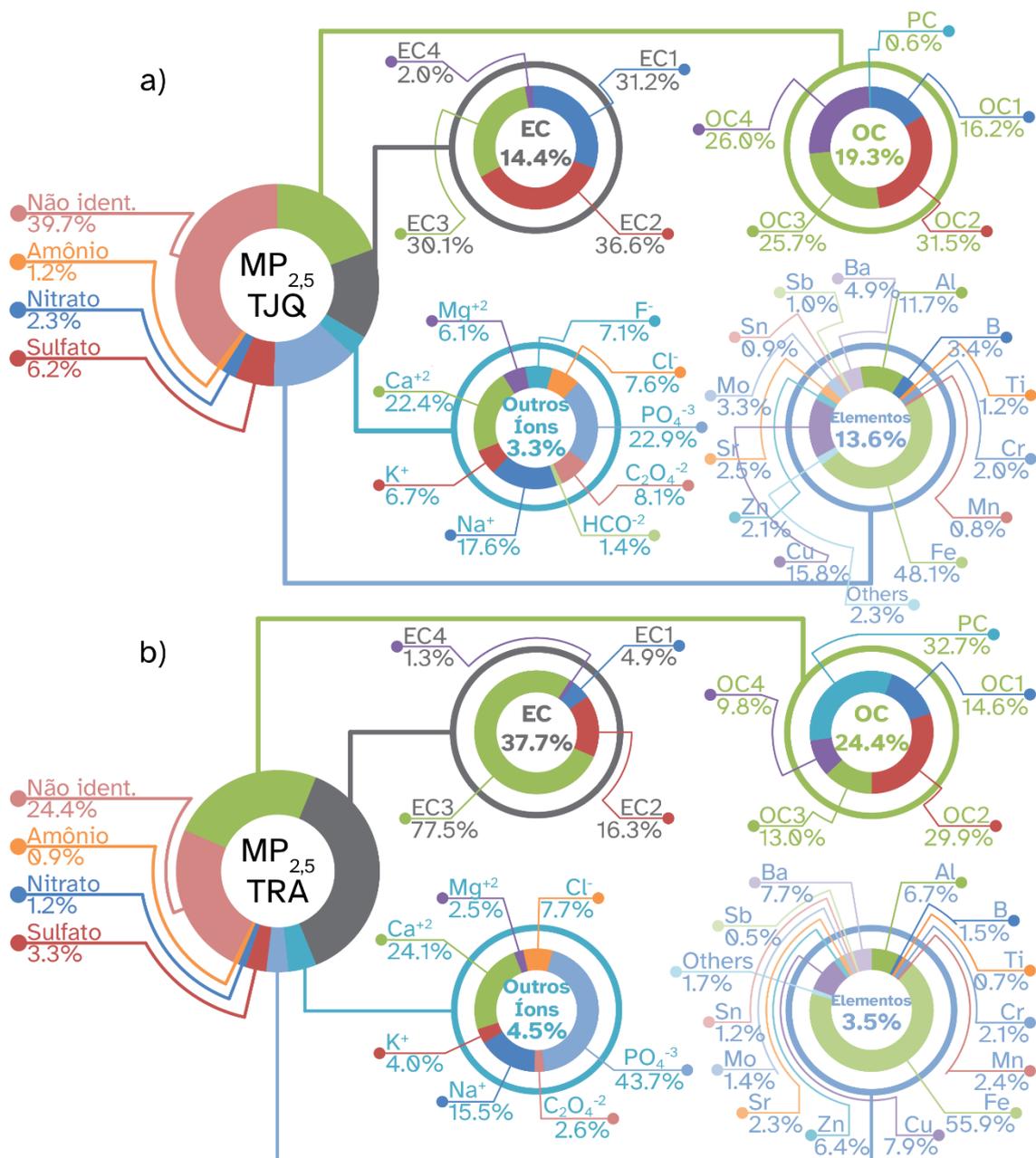


Figura 14 - Descrição da composição química do material particulado emitido internamente aos túneis TJQ (a) e TRA (b) para MP_{2.5} durante o Experimento dos Túneis.

Em relação aos elementos, percebe-se a predominância de Fe frente outros elementos, com Cu, Al e Ba em seguida. Tais elementos são muito presentes em sistemas importantes dos veículos como freios e as partes internas. Comparando a fração de elementos quantificados entre os túneis, fica claro que eles são muito mais predominantes no particulado do TJQ, o que reforça a presença principalmente dos metais majoritários apontados dentro do túnel. Isto é uma indicação inicial de uma possível emissão por desgaste de freios que será discutida mais a frente neste capítulo. Uma questão importante a se ressaltar em relação aos cálculos de fatores de emissão apresentados na metodologia é que eles não consideram que as frotas presentes nos túneis possam ter estilos de direção diferentes, como o uso de freios

por trânsito e curvas dentro do TJQ ou o potencial uso da direção em marcha neutra no TRA. Por fim, apontamos a predominância de fosfato no TRA, com uma proporção claramente reduzida, ainda que presente, no TJQ.

Os perfis químicos da poeira do solo ressuspensa se encontram na Figura 15, com normalização por Al e Ca (os dois principais compostos da pavimentação e geologia local). Observa-se novamente uma alta porcentagem de compostos de carbonos, porém o TJQ apresenta maior porcentagem do que o TRA. Esta tendência é observada em todos os compostos quando se analisa a porcentagem da massa. Porém, uma técnica muito utilizada para se investigar o impacto humano na ressuspensão da poeira de solo é a normalização do dado por um elemento considerado geogênico. No caso havia dois candidatos, o Al e o Ca (iônico). O Al é muito presente na geologia local, além de ter traços na composição do pavimento, enquanto o Ca é muito presente no pavimento. Decidimos pelo uso do Al como elemento de referência pela abundância dele na poeira do solo. O perfil normalizado por Al pode ser então utilizado para estimar a porcentagem de contribuição da poeira do solo nas amostras do experimento.

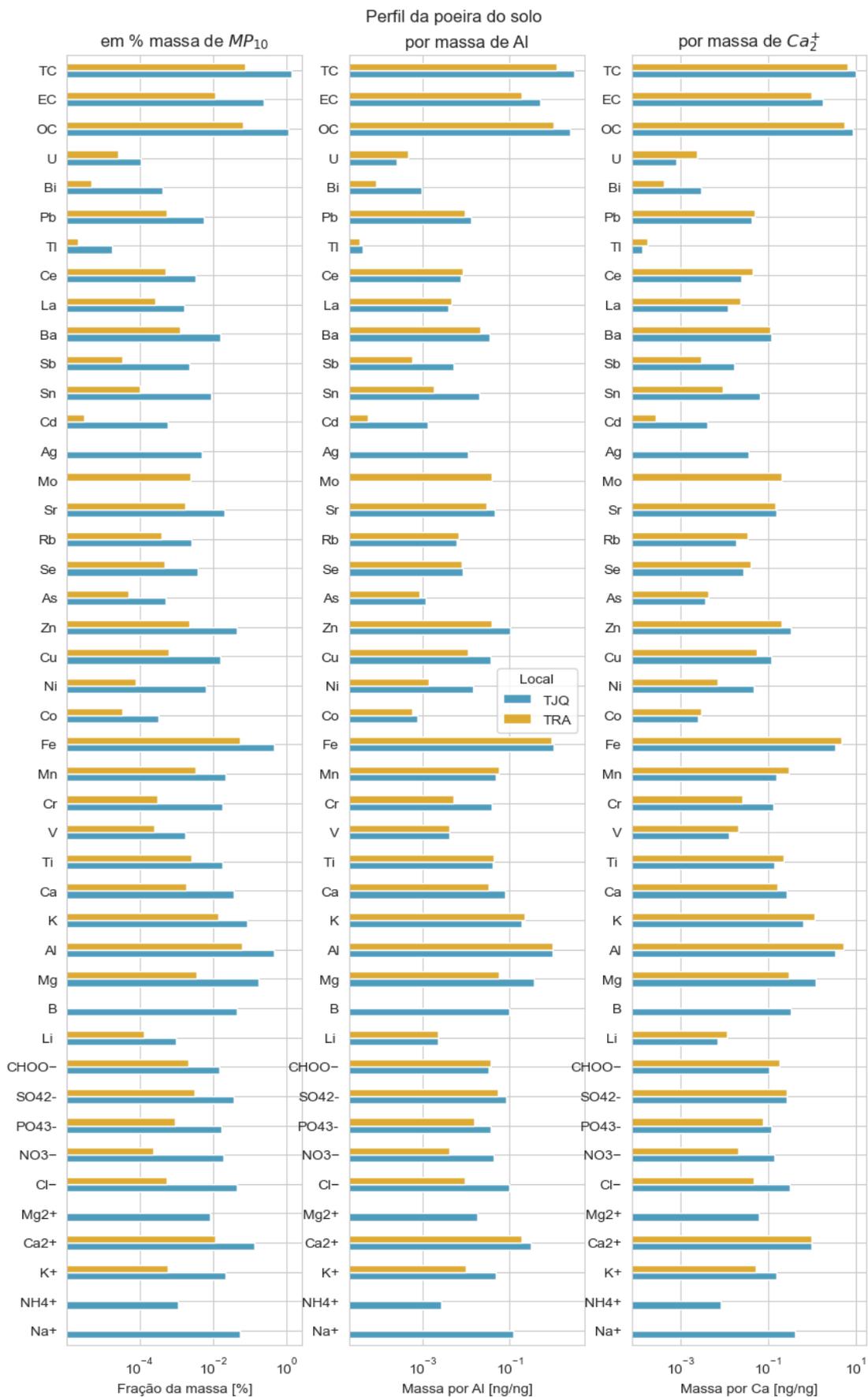


Figura 15 - Perfil da poeira do solo ressuspensada coletada no interior dos túneis, em porcentagem da massa (esquerda), normalizado por Al (centro) e por Ca na forma iônica (direita).

A susceptibilidade magnética normalizada por volume de ar e pela massa está na Figura 16. A normalização pelo volume mostra uma tendência teoricamente vinculada com a variação da fonte de material magnético durante os dias do experimento. Já a normalização pela massa é vinculada à prevalência dos minerais magnéticos em relação aos outros compostos no MP. Os dados mostram claramente que a abundância de minerais magnéticos dentro dos túneis supera aquela fora deles e que o particulado grosso apresenta uma população magnética não presente no fino. Isto indica que há uma produção de compostos magnéticos dentro dos túneis. Outro ponto importante é a intensidade da susceptibilidade muito maior dentro do TJQ do que no TRA, enquanto no exterior dos túneis, as susceptibilidades se apresentam na mesma ordem de grandeza. Isto indica uma fonte de partículas magnéticas mais intensa no interior do TJQ. Outras análises também apontam para existência destas partículas, e iremos discutir a natureza delas nos próximos capítulos.

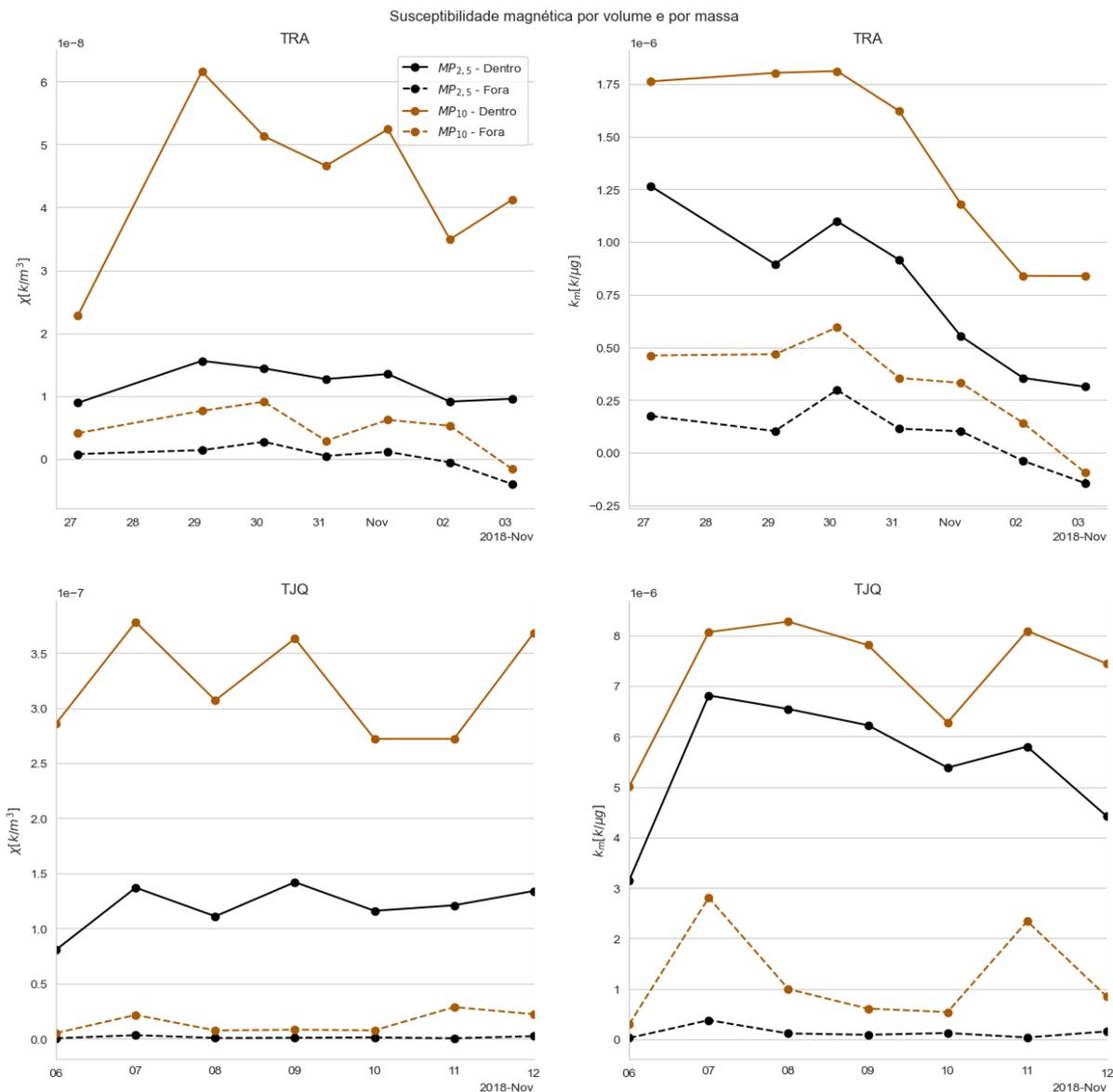


Figura 16 - Susceptibilidade magnética por volume de ar (à esquerda) e massa amostrada (à direita) do material particulado coletado dentro e fora dos túneis (Rodoanel 2 acima e Jânio Quadros abaixo) em relação aos dias do experimento.

Os dados referentes ao espectro de ARM (com campo bias de 0,4 G) pela massa estão presentes na Figura 17. Algumas medidas do espectro apresentaram oscilações por conta da sensibilidade da medida. Para reforçar a qualidade das medidas, excluímos os pontos cujo resíduo da interpolação (spline com 2 nós) foi maior do que duas vezes o desvio padrão do resíduo Figura 18. Este tratamento se baseia na consideração de que o espectro de ARM é teoricamente contínuo e monotônico, salvo raríssimas exceções (Dunlop & Özdemir, 1997; Egli, 2003). Os espectros de ARM não apresentam muitas informações novas em relação as já observadas na susceptibilidade, porém elas servem de base para modelagem de populações magnéticas por coercividade. Esta modelagem parte do princípio do que a derivada do espectro de ARM pode ser descrita pela soma de curvas log-normais referentes às coercividades características das populações magnéticas contidas nas

amostras (Egli, 2003). Tendo isto em mente, pode-se observar uma diferença clara na curvatura dos espectros dentro e fora dos túneis, sendo que as curvas referentes ao particulado fora dos túneis apresentam uma declinação no final delas, enquanto as dentro dos túneis aumentam sua inclinação. Isto indica a presença de uma população com coercividade relativamente alta, por volta de 1000 Oe, que é formada no interior dos túneis. Isto implica na existência de partículas magnéticas de diferentes naturezas, provavelmente composicional como uma magnetita e uma magnhemita, e potencialmente provenientes de diferentes fontes.

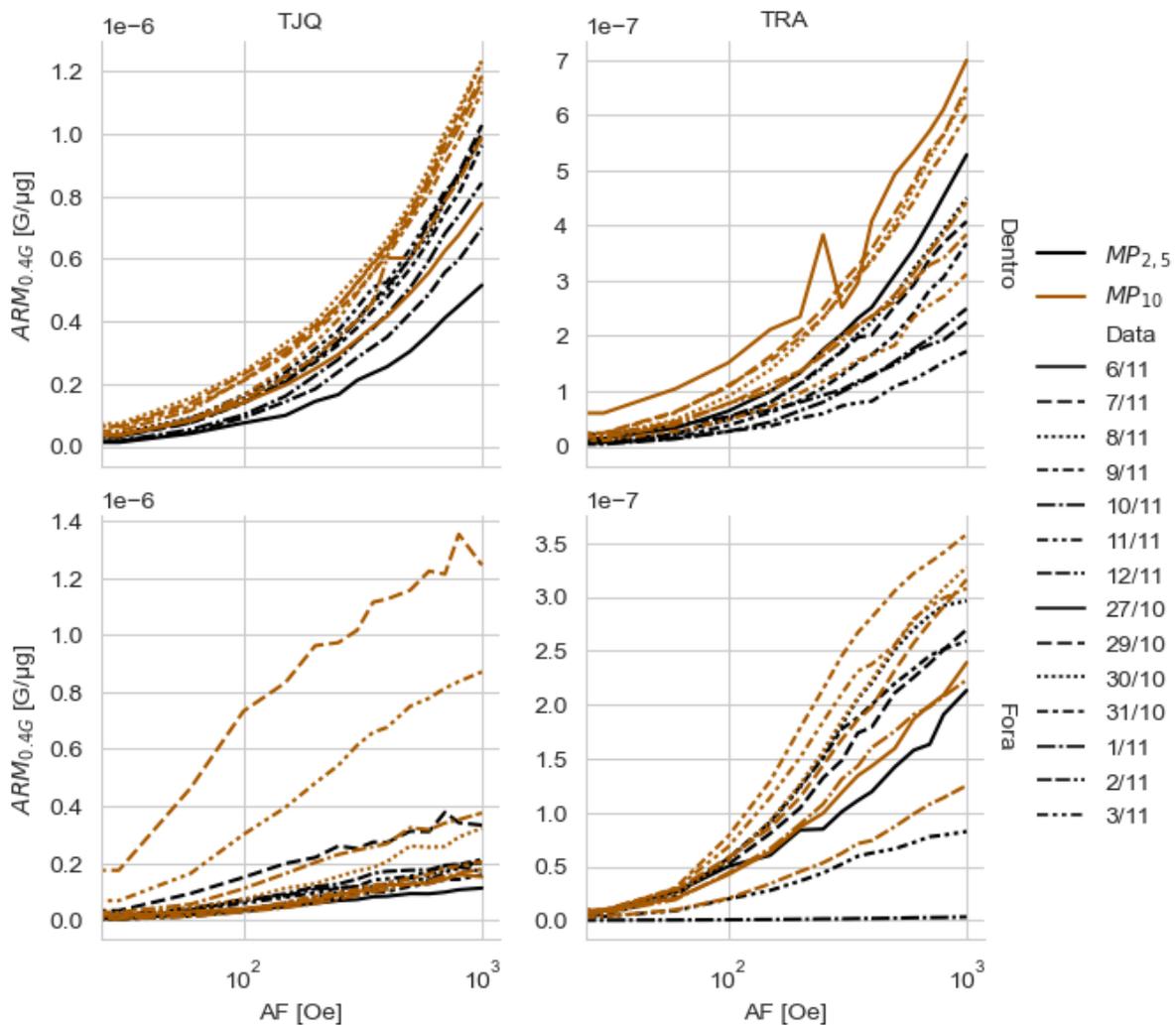


Figura 17 - Curvas de aquisição de ARM por massa das amostras coletadas no Experimento dos Túneis. As curvas demonstram formatos diferentes no interior (acima) e no exterior (abaixo) dos túneis, indicando populações magnéticas diferentes. As curvas apresentadas contêm todos os pontos medidos, sem exclusões pela análise de qualidade.

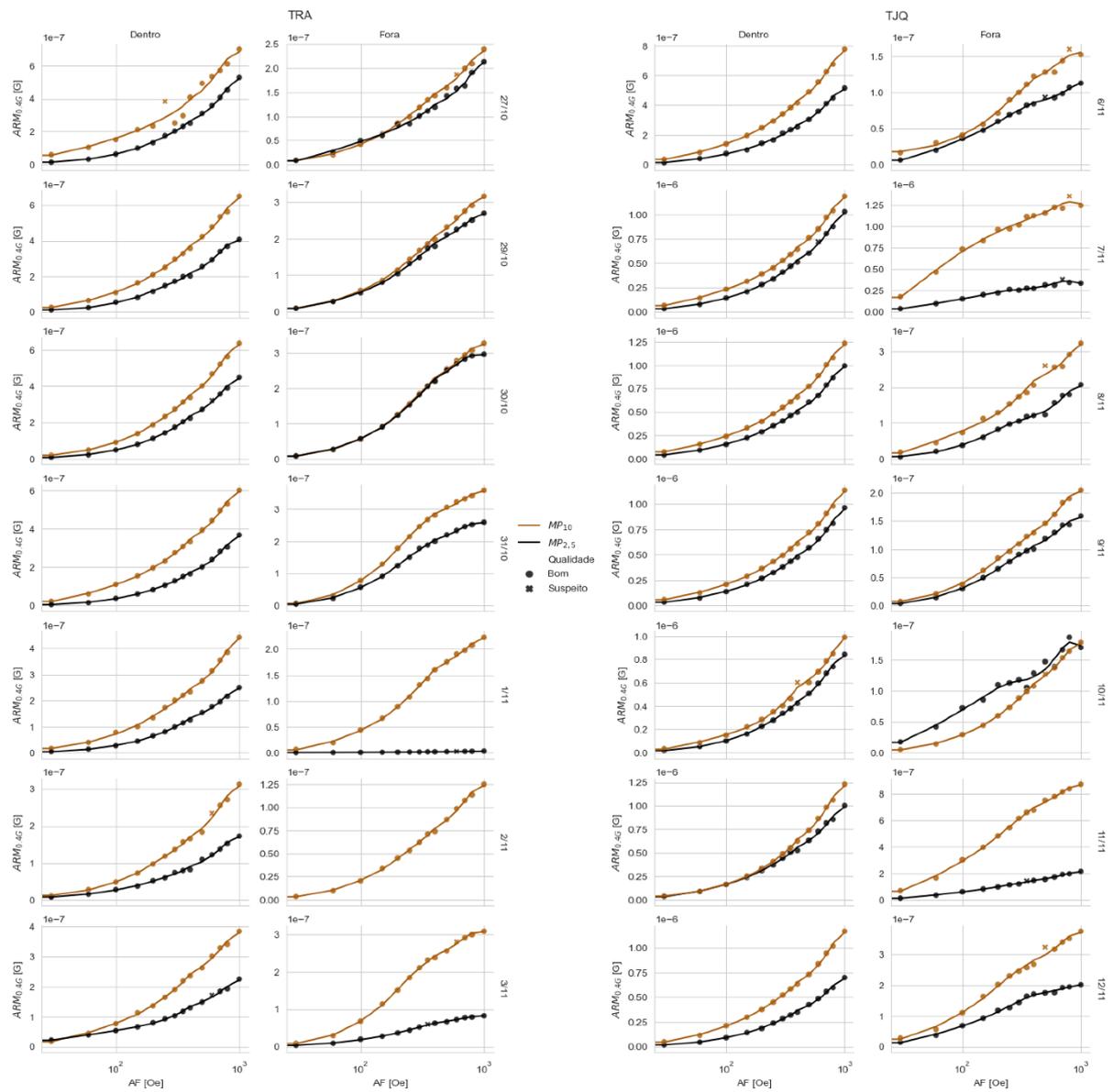


Figura 18 - Análise de qualidade dos dados de ARM do Experimento dos Túneis. A amostra de $MP_{2.5}$ fora do TJQ coletada em 10/11 foi desconsiderada devido à ARM maior do que o MP_{10} .

3.2 As emissões ao longo do tempo

Claramente, HDVs são mais poluentes do que LDVs no total de MP por km rodado, em ambas as modas do particulado estudadas. Para o MP_{2,5}, a proporção é de 8,4 LDVs para um HDV, enquanto para MP₁₀ a proporção é de 6,0 LDVs para um HDV.

Na perspectiva histórica, temos uma clara diminuição das emissões de 2004 para 2018 (Tabela 1), o que evidencia a eficiência das políticas de regulamentação das emissões veiculares. As emissões dos LDVs diminuíram em 63%, enquanto os HDVs diminuíram 52%. Infelizmente, os dados dos experimentos de 2011 e 2014 não podem ser comparados com o experimento de 2018. No caso do experimento de 2011, a estimativa da concentração de MP foi feita por uma metodologia muito diferente da aplicada nos outros anos (pois o MP foi medido com o método *beta-gauges*), e que acabou gerando um erro físico, onde o fator de emissão de MP_{2,5} supera a de MP₁₀, invalidando o dado. Já em 2014, o experimento foi realizado em uma rodovia, desta forma, os dados representam uma frota mista sem diferenciar HDVs e LDVs, e não apresentam MP₁₀.

Quando comparadas as emissões da frota com os limites regulamentados pelo PROCONVE para os veículos novos (Figura 19), observa-se que tanto LDVs quanto HDVs se aproximaram dos limites de emissão mais novos, porém ambos se apresentam acima deles. Isto é esperado, dado que o limite diz respeito apenas aos carros novos do ano vigente, enquanto a frota real é composta de carros de várias idades, e apresentando deterioração com o tempo. O efeito da idade da frota aparenta ser muito mais expressivo nos HDVs, dado que eles apresentam um grande distanciamento do limite estabelecido pelo PROCONVE (Figura 19), no entanto os dados da evolução das emissões de CO e NOx (Figura 20), medidas na mesma série de experimentos deste trabalho, apresentou uma diminuição considerável chegando próximo ao limite estabelecido. Outro detalhe importante é a distância das emissões de MP₁₀ dos LDVs dos limites do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). Isto se deve, entre outros pontos, ao fato que o MP₁₀ provém de fontes além do escape, como a ressuspensão de poeira do solo e o desgaste de pneus e pastilhas de freio, que necessitam atenção especial na regulamentação.

Um estudo da frota veicular no interior paulista em Londrina em 2016 (Krecl et al., 2018), dois anos antes da frota analisada neste trabalho, mostrou emissões de MP_{2,5} muito maiores do que as da frota urbana (74,4 mg/km para LDVs e 714,5 mg/km para HDVs). Isto indica que as características da frota variam regionalmente, de forma que não há como generalizar os dados do estudo para fora da região sem suporte de dados locais.

Tabela 1 - Fatores de emissão de MP (mg/km) da RMSPP durante os anos. Os dados referentes aos anos de 2004 (Sánchez-Ccoyllo et al., 2009), 2011 (Pérez-Martínez et al., 2014), e 2018 são referentes

à série de estudos de túneis do LAPAt. O dado de 2014 é referente ao estudo realizado na EACH, próximo à rodovia (Benatti et al., 2022).

	2004		2011		2014		2018	
	LDV	HDV	LDV	HDV	LDV	HDV	LDV	HDV
MP _{2,5}	92	588	20,2	277	670	-	34,4	284,6
MP ₁₀	197	755	14,2	297	-	-	61,2	366,5

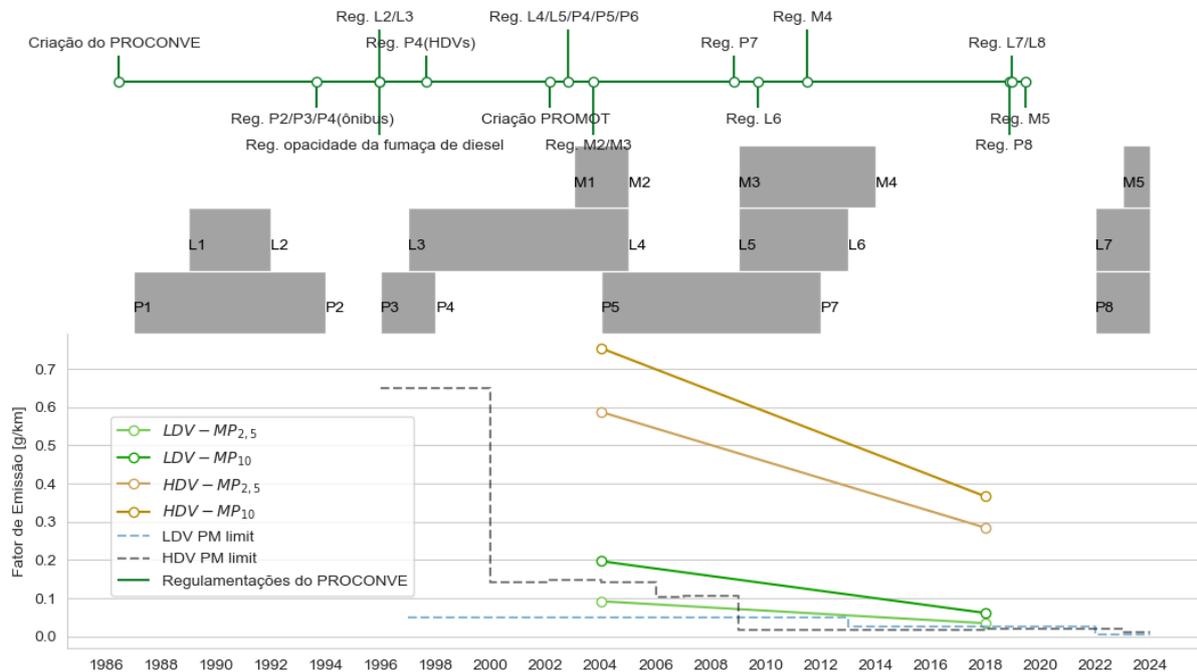


Figura 19 - Linha do tempo com informações sobre datas de regulamentações chave do PROCONVE (em verde, acima), fases do PROCONVE (em cinza, meio), limites de MP para LDVs e HDVs novos (tracejado, abaixo) e fatores de emissão da frota real (linhas contínuas, abaixo) calculadas pelos experimentos dos túneis em 2004 (Sánchez-Ccoyllo et al., 2009) e 2018 (este trabalho). Os limites de emissão de MP se referem ao maior dentre as classes de veículos mencionadas em cada regulamentação. Os limites para HDVs se apresentam na legislação em g/kWh, e foram convertidos utilizando os dados e metodologia empregada em CETESB (2019), e considerando a densidade do diesel como 853 g/L.

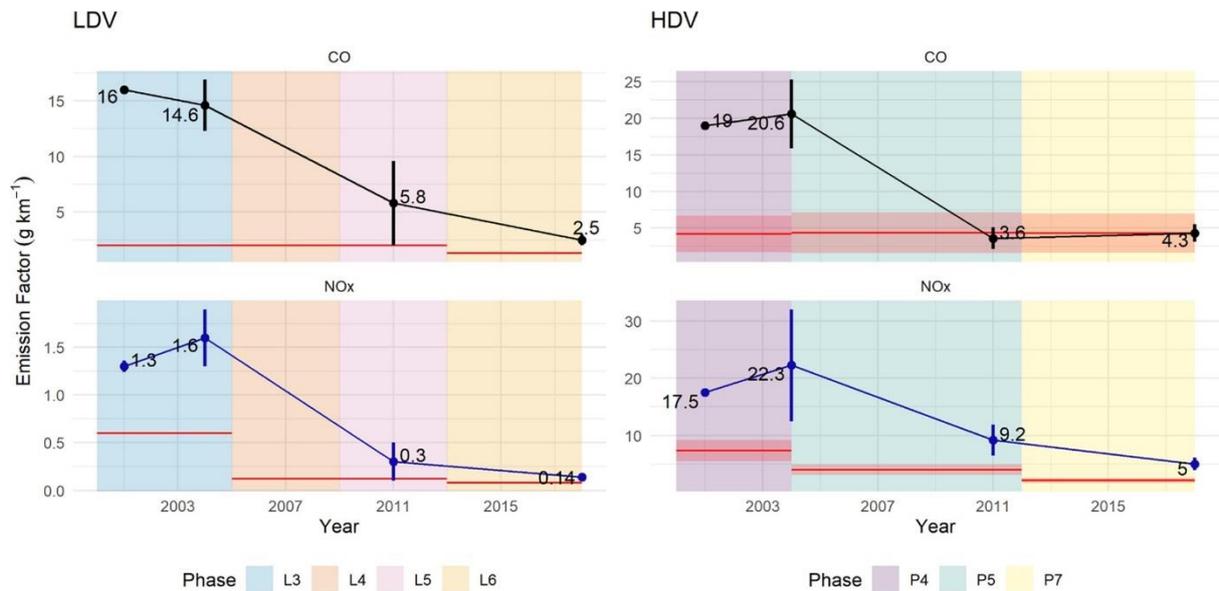


Figura 20 - Fatores de emissão de CO e NOx estimados para LDVs e HDVs, em gramas por quilômetro percorrido, ao longo dos anos. Os períodos destacados correspondem às fases do PROCONVE – fases L3–L6 para LDVs e fases P4, P5 e P7 para HDVs (P6 foi ignorado devido a atrasos na especificação do diesel a ser vendido no Brasil). As linhas vermelhas mostram os limites de emissão. Os limites de HDV possuem um limite que contém todas as subcategorias de HDV na legislação atual, com a linha vermelha como ponto médio. Os fatores de emissão foram calculados a partir dos experimentos em túneis realizados em 2001 (dados não publicados), 2004 (L. D. Martins et al., 2006), 2011 (Pérez-Martínez et al., 2014), e 2018 (Nogueira et al., 2021). Retirado de Nogueira et al. (2021).

3.3 A composição e origem das emissões veiculares

Nesta seção o MP veicular de São Paulo será descrito quimicamente. A maior parte dos resultados foram reportados em Pereira, Kamigauti, et al., (2023). Além destas, esta seção apresenta novas análises que complementam os resultados do artigo.

A composição do MP veicular da RMSP é distinta entre os LDVs e HDVs (Figura 21 e Figura 22). Especialmente, os HDVs apresentam uma composição quase completamente carbonácea, majoritariamente por EC. No MP_{2,5} isto representa um fator de emissão de carbonos 20 a 25 vezes maior do que a dos LDVs ($p < 0.05$ para teste U de Mann-Whitney). O EC normalmente representa uma grande fração das emissões de veículos pesados movidos a diesel (Blanco-Alegre et al., 2020; L. Lin et al., 2010). O mesmo foi visto no MP₁₀ emitido por HDVs, enquanto que para os LDVs a fração carbonácea se encontra majoritariamente no MP_{2,5}. Esta presença de EC na fração grossa do particulado emitido por HDVs é possivelmente relacionada com a ressuspensão da poeira do solo. Um estudo de túnel em Portugal, observou-se que as espécies carbonáceas estão concentradas nas partículas mais finas ($<0,5 \mu\text{m}$) e associadas aos gases de escape (Alves et al., 2015).

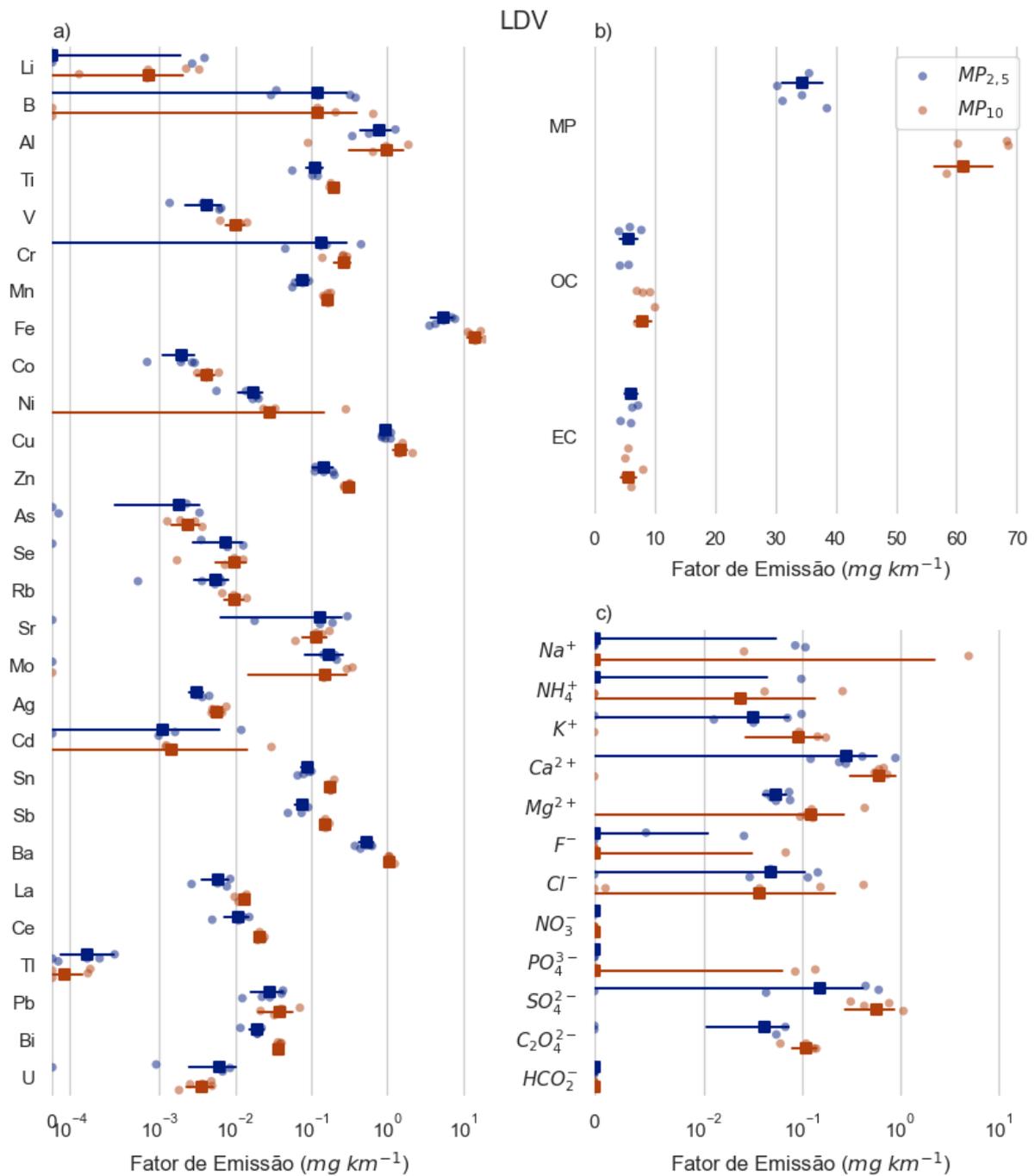


Figura 21 - Fatores de emissão de elementos (a), MP, OC, EC (b) e íons solúveis em água (c) para LDVs (2018), com $MP_{2,5}$ em azul e MP_{10} em vermelho. Pontos representam os fatores calculados por dia do experimento, barras e quadrados representam desvio padrão e mediana. Dados tabelados no material suplementar.

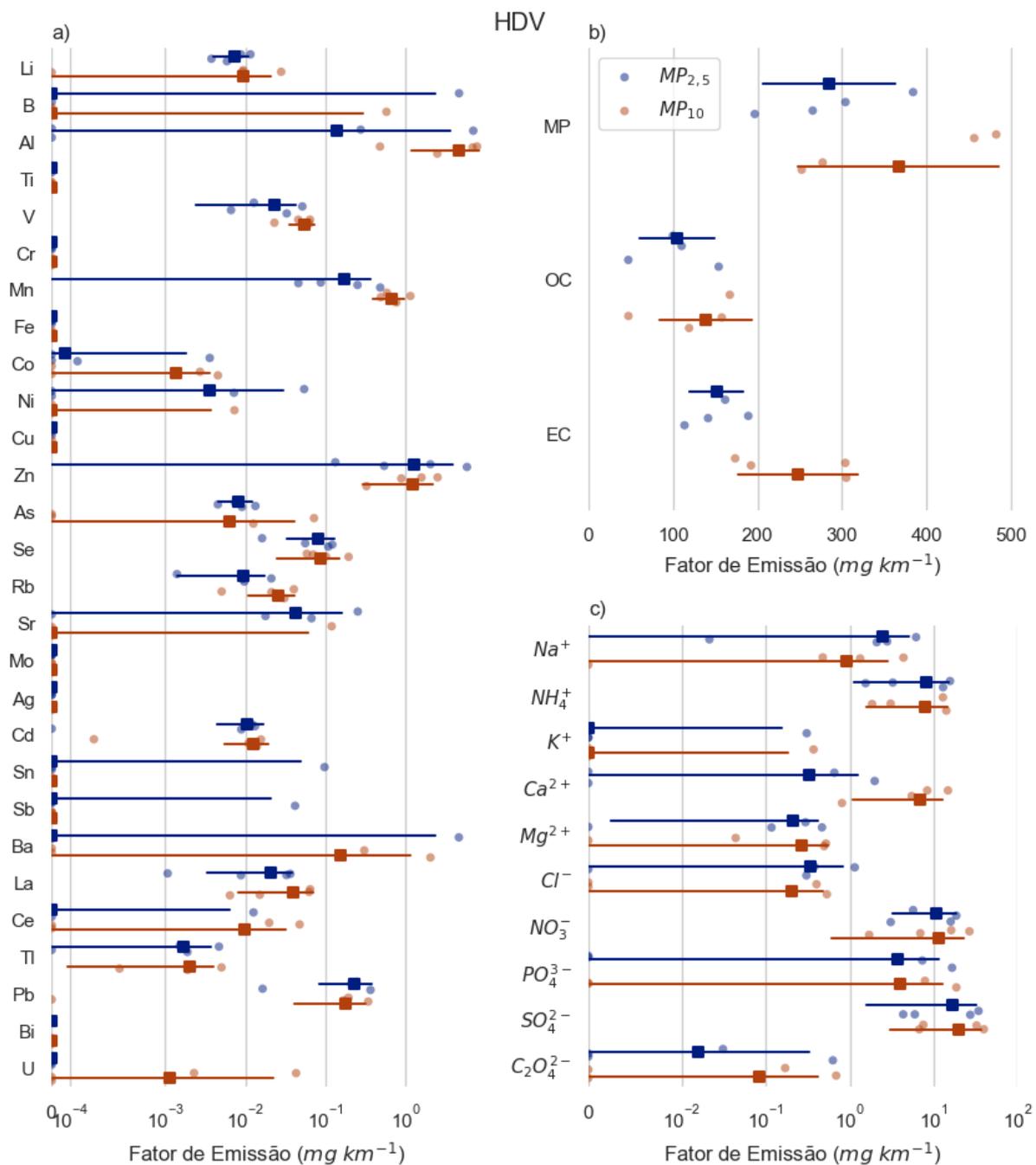


Figura 22 - Fatores de emissão de elementos (a), MP, OC, EC (b) e íons solúveis em água (c) para HDVs (2018), com MP_{2,5} em azul e MP₁₀ em vermelho. Pontos representam os fatores calculados por dia do experimento, barras e quadrados representam desvio padrão e mediana. Dados tabelados no material suplementar.

Em comparação com os níveis de EC da frota veicular da RMSF de 2018, os EFs de black carbon (BC) fino foram maiores em estudos anteriores da frota veicular em em 2004 e 2014 (de Miranda et al., 2019; Sánchez-Ccoyllo et al., 2009) e foram também maiores em Londrina, Brasil, em 2016 (Krecl et al., 2018). Foi observado que as emissões de OC para veículos a diesel podem ser maiores do que para a gasolina. O biodiesel misturado pode levar a uma fração maior de emissões de OC em baixas e médias cargas do motor e relações OC/EC mais altas foram observadas em 2018 se

comparado a 2011 (Pereira et al., 2022). O combustível biodiesel oxigenado, como misturas à base de soja, também pode levar ao aumento das emissões de OC (Xu et al., 2013).

O uso do etanol no combustível gera um desgaste maior do sistema interno do veículo, especialmente a corrosão do cobre e de aços de média dureza (Thangavelu et al., 2016), devido a produtos de sua combustão como água, ácidos e peróxidos (Matějovský et al., 2018). Considerando a provável predominância do uso do etanol pela frota estudada, isto explica a proporção alta de íons inorgânicos e elementos nas emissões de MP_{2,5} (28% e 17% para LDVs e HDVs respectivamente). Esta proporção é mais alta do que estudos conduzidos nos Estados Unidos com veículos à diesel, que apresentam menos de 10% de íons e elementos em HDVs (McDonald et al., 2001, 2004; USEPA, 2002).

Os íons mais abundantes nas emissões de LDVs são $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$ para o MP_{2,5} e $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Mg}^{2+} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ para MP₁₀. Para HDVs, são $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{PO}_4^{3-}$ para MP_{2,5}, e $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+}$ para MP₁₀. A origem dos íons pode ser múltipla.

No caso do Ca, ele é utilizado como aditivo no Diesel para reduzir emissões de fuligem (Danilov, 2001; Ribeiro et al., 2007). Ca também foi encontrado em partículas ultrafinas derivadas de óleos lubrificantes em conjunto com Mg, Zn e K (Chu-Van et al., 2020). No caso dos HDVs, Ca é um dos elementos pertencentes à geologia local do TRA, tendo sua predominância na fração grossa (MP_{2,5-10}, Figura 23) porém a ressuspensão corresponde apenas à pouco mais de 10% do MP₁₀ (Figura 24), o que indica que o solo não é sua principal fonte. Já para LDVs, a emissão do Ca encontra-se bem distribuído entre a fração fina e grossa, tendo como fonte majoritária (cerca de 60%) a ressuspensão de poeira do solo. A emissão de amônia foi mínima para os LDVs de São Paulo, usuários de biocombustíveis, resultado contrário do encontrado em LDVs padrão Euro-3 e Euro-4 movidos à gasolina (Heeb et al., 2008) Enquanto HDVs emitem uma quantidade considerável de amônia devido ao catalizador utilizado nos HDVs pós 2012, que utiliza amônia para o controle de NOx (Nogueira et al., 2021).

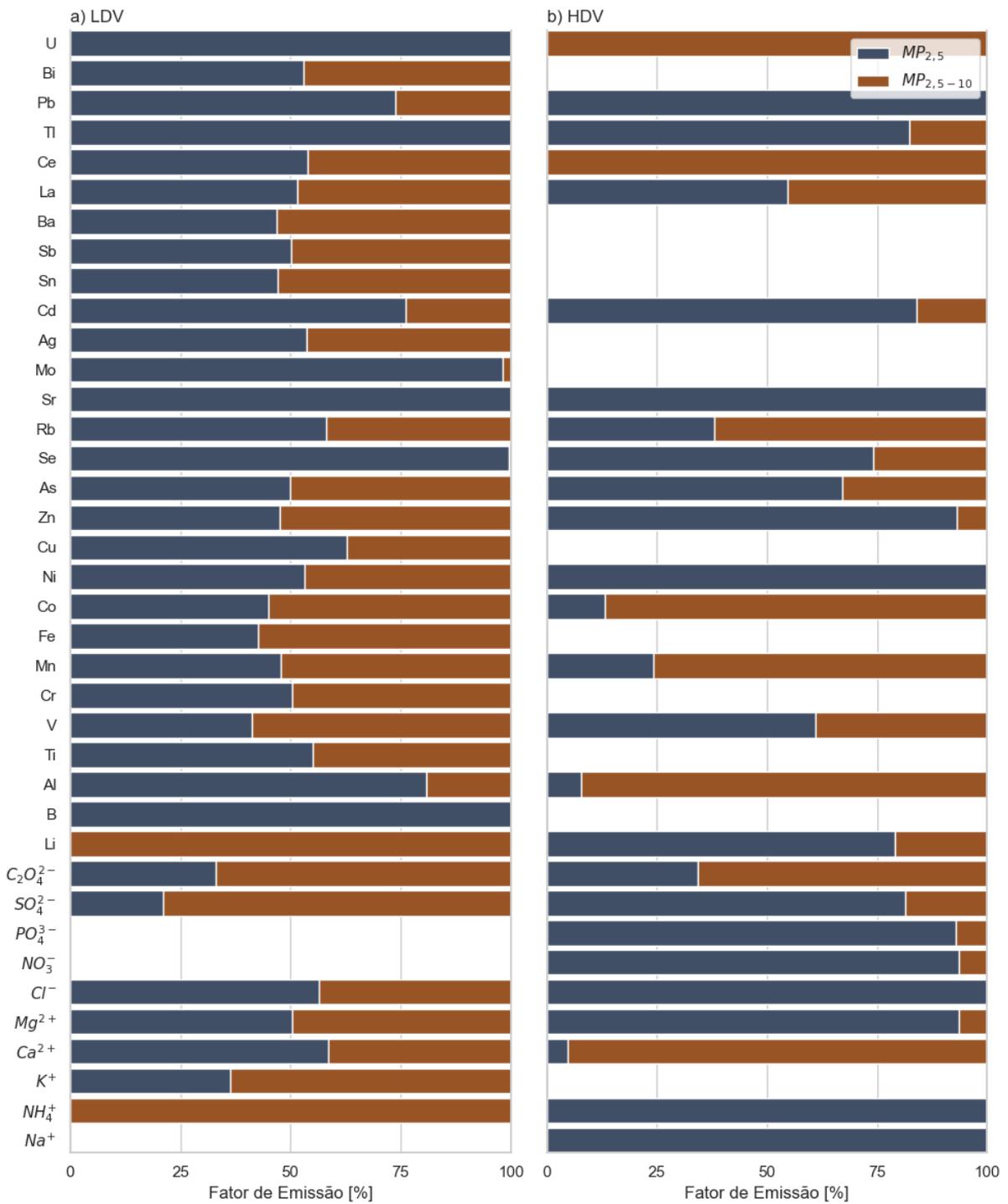


Figura 23 - Fatores de emissão da frota veicular da RMSP em porcentagem da fração fina (MP_{2,5}) e grossa (MP_{2,5-10}) para elementos e íons solúveis em água.

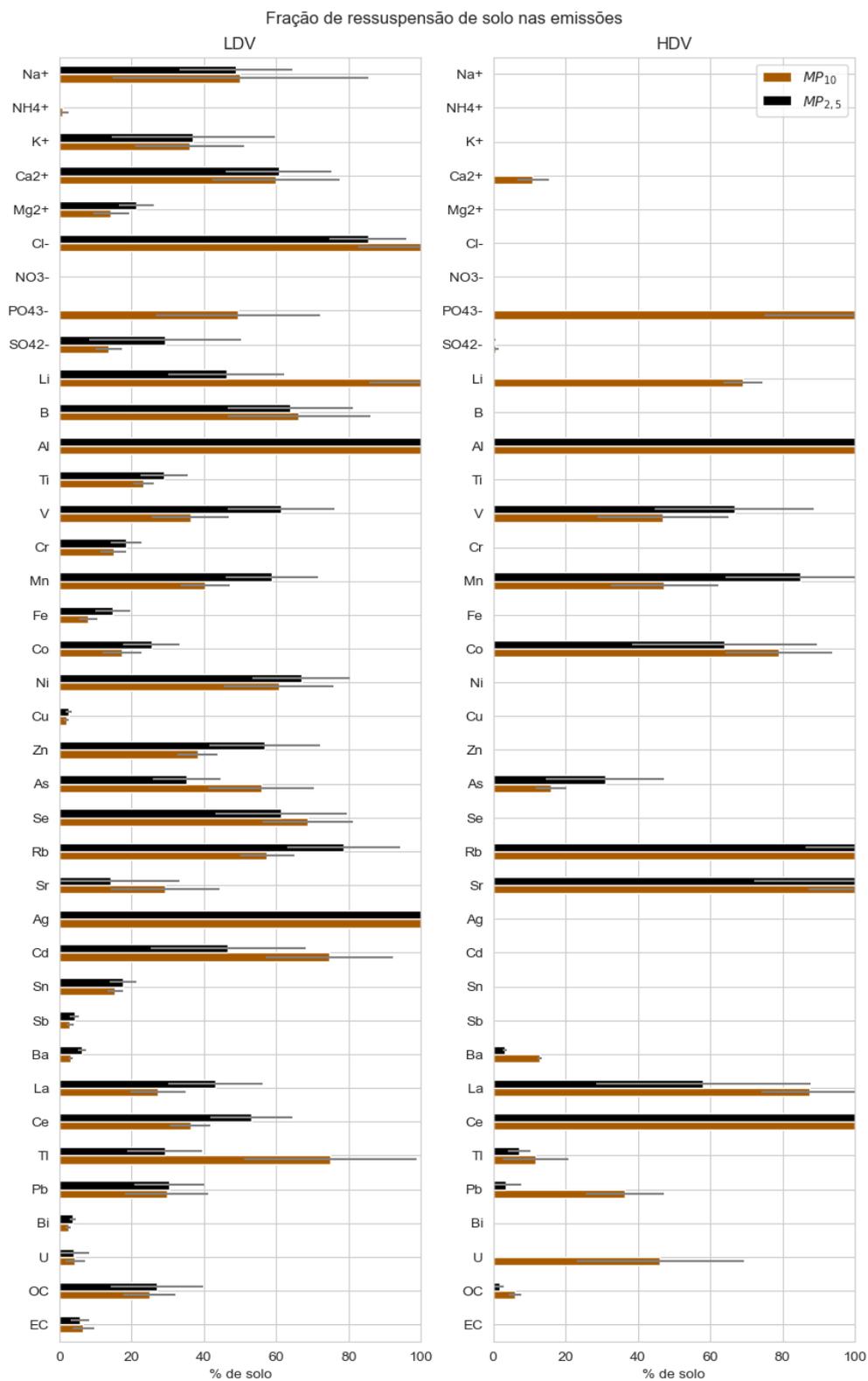


Figura 24 - Frações (mediana) de cada composto químico das emissões das frotas veiculares (LDV à esquerda e HDV à direita) devido à ressuspensão de poeira do solo, tanto geogênico quanto do pavimento, durante o Experimento dos Túneis. As frações estão divididas por moda de emissão e a barra de erro representa o desvio padrão. Utilizou-se o Al como elemento referência do solo.

A presença intensa e bem definida do sulfato é comumente associada a formações secundárias na atmosfera livre, porém verificamos sua formação no interior dos túneis. Isto pode se dever à rápida condensação dos compostos voláteis presentes no escape dos veículos no momento que entram em contato com o ar ambiente, muito mais frio do que o ar do escape. Especialmente para os HDVs, o sulfato se apresenta na fração mais fina, o que concorda com a hipótese. A fração de sulfato emitida pelos LDVs encontra-se predominantemente na fração grossa, junto com K (Figura 23), podendo então ser parcialmente atribuída à ressuspensão da poeira do solo previamente contaminada (Calvo et al., 2013; Xue et al., 2014). Entretanto, as porcentagens de ressuspensão de sulfato e nitrato, (também normalmente associado com formação secundária) apresentam-se baixas tanto para HDVs quanto LDVs.

Os elementos mais abundantes nas emissões de LDVs são $Fe > Cu > Al > Ba$ para o $MP_{2,5}$ e $Fe > Cu > Ba > Al$ para MP_{10} . Para HDVs, são $Zn > Pb > Mn > Al$ para $MP_{2,5}$, e $Al > Zn > Mn > Pb$ para MP_{10} , lembrando que muitos fatores de emissão de elementos não puderam ser calculados para os HDVs.

Como dito anteriormente na descrição geológica do TJQ, espera-se encontrar emissões geogênicas e do solo contendo Al, Cu, Cr, Pb, Fe, Mo e Ti. Quando comparamos o MP_{10} com o $MP_{2,5}$ (Figura 23), vemos que a maior parte da emissão de Al, Cu, Pb e Mo dos LDVs vêm majoritariamente da fração fina ($MP_{2,5}$), Cr e Ti ficam aproximadamente igualmente distribuídos e apenas o Fe apresenta pouco mais da metade das emissões na fração grossa ($MP_{2,5-10}$). Isto mostra que não há elementos que sejam exclusivamente característicos do solo do TJQ, tendo todos fontes veiculares também associadas. Isto quer dizer que a fração de ressuspensão de poeira do solo calculada para LDVs está superestimada. Já a descrição geológica do TRA nos indica a presença de Al, que é emitido majoritariamente na fração grossa pelos HDVs, indicando uma clara fonte geogênica ou do pavimento e uma estimativa da fração de ressuspensão.

A predominância de Fe e Cu nas emissões dos LDVs está de acordo com os desgastes internos esperados nos veículos que utilizam etanol no combustível (Brito et al., 2013; Thangavelu et al., 2016). Entretanto, há uma emissão muito alta de Fe na fração grossa sem relação com a ressuspensão de poeira do solo, o que pode indicar uma fonte interna no TJQ. Isto se vê no histórico da série dos experimentos dos túneis. Esta hipótese será discutida mais a frente com análises magnéticas. O Fe e Cu podem estar associados à emissão de Ni e Cd, por causa da presença deles no etanol devido à transferência deles do solo e fertilizantes para a cana-de-açúcar (F. C. da Silva et al., 2007). Traços de V na fração fina das emissões de HDVs podem vir do diesel e biodiesel combustível (Dancsak et al., 2014; de Miranda et al., 2012; Weckwerth, 2001).

Além de ser associado ao etanol, Fe é o elemento dominante nos materiais dos discos de freio (mais de 95%), e ele, junto com Cu, Sn, Zn e Sb compõem as pastilhas de

freio (80–90%) (Hulskotte et al., 2014; Weckwerth, 2001). Ba, Cr e Mn também são relacionados às emissões do sistema de freios, por estarem presentes nas demais peças do sistema de ativação dos freios (Piscitello et al., 2021). Mas, para os HDVs, Ba e Mn podem prover de aditivos utilizados no diesel (Danilov, 2001; Ribeiro et al., 2007). A emissão de Sb e Ba pode ser também associada aos veículos que utilizam gás liquefeito de petróleo (GLP, conhecido como gás de cozinha) (Cheng et al., 2010), provavelmente estes são poucos na frota da cidade uma vez que o uso de GLP é proibido no Brasil. No entanto, o GLP pode ter similaridades com outros combustíveis derivados de gás natural, como o gás natural veicular (GNV), biogás e gás natural liquefeito (GNL), cujo parte representativa da frota está adequada para utilizar (Figura 25).

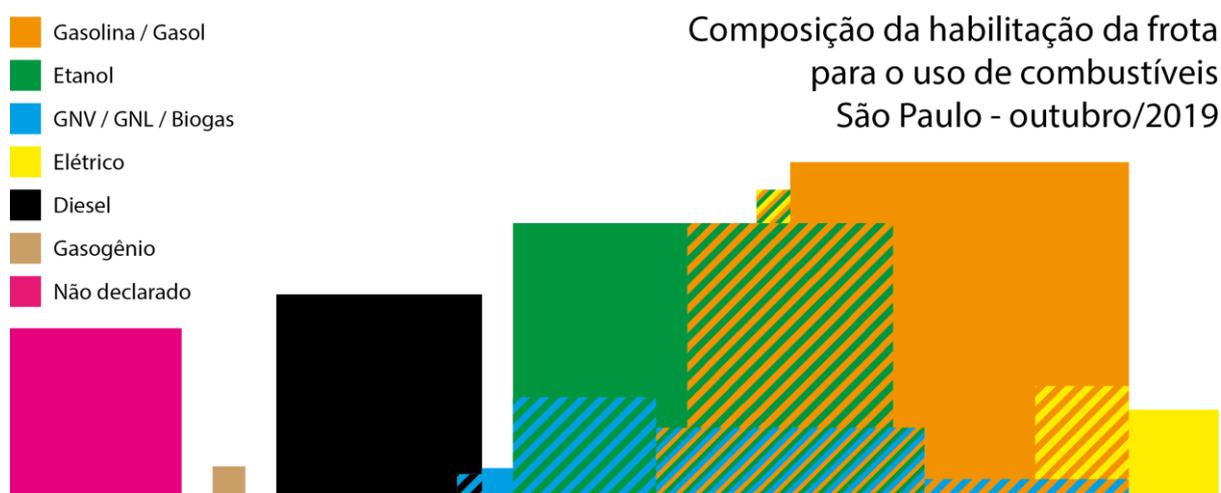


Figura 25 - Composição da habilitação da frota veicular para o uso de combustíveis. Frota veicular registrada em São Paulo, em outubro de 2019. Fonte de dados: DETRAN.

Encontramos elevadas emissões de Zn e Pb por veículos pesados (HDVs), especialmente na fração fina. Pesquisas anteriores observaram a presença majoritária de ambos os metais nas emissões da frota veicular na cidade (Benatti et al., 2022). Esses elementos estão associados à combustão de óleo lubrificante (juntamente com Cd, Cr, Cu e Ni; Pulles et al., 2012) e ao desgaste de freios (Nory et al., 2021). O óxido de zinco, adicionado aos pneus para vulcanização, já foi descrito como significativo na fração grossa (Alves et al., 2020; Thorpe & Harrison, 2008), no entanto os dados mostram que, para frota do experimento, ele é pouco presente nesta fração. Estudos em Taiwan associaram nanopartículas de Zn, Ag, Ba, Cd, Sb, e V com emissões de diesel (C.-C. Lin et al., 2005).

Do ponto de vista da saúde, certos elementos com potencial carcinogênico são de interesse, especialmente no particulado fino. Temos uma indicação de que LDVs emitem mais Ni e Co do que HDVs, enquanto HDVs emitem mais Pb, Cd e As (sendo As o único com diferença significativa, $p < 0.05$). Porém, o Pb ainda é o elemento carcinogênico mais emitido por ambas as frotas. Não coincidentemente, ele é o único regulado pelo governo, tanto no ar quanto no combustível (limite de 5 mg/L na

gasolina, Leite et al., 2018), mas fontes que não o escape do veículo podem ser significativas, como lubrificantes veiculares (Gioia et al., 2010). Já o Cd pode vir do etanol e dos freios e o As da gasolina, diesel, freios e pneus (Matschullat, 2000; Nory et al., 2021).

Não encontramos referências para todos os elementos encontrados nas emissões, porém, considerando que há um número pequeno de fontes no experimento (combustível, desgaste interno, freios, pneus, catalisador e poeira do solo), podemos correlacionar os demais elementos com uma análise *cluster* da matriz de correlação dos elementos (Figura 26)¹². Espera-se que surjam *clusters* concentrados de elementos característicos da fonte (posicionados em quadrados na diagonal da matriz), e que haja distribuições de elementos com mais de uma fonte ao redor destes clusters (retângulos entre os quadrados). No entanto, pelo baixo número de amostras, há muitas correlações não significantes ($p < 0.05$), porém, elas coincidem com as correlações entre fontes (posicionadas longe da diagonal), o que não atrapalha a interpretação da análise.

¹² Uma questão importante é o tamanho das imagens geradas pela análise. Como existem muitos elementos analisados e estamos comparando-os em uma matriz, as informações precisam ser mostradas em um tamanho de letra pequeno. Por conta disto, apenas a matriz correspondente à emissão de MP2,5 por LDVs se encontra no corpo do texto principal, enquanto as demais se encontram no APÊNDICE A. Caro leitor, caso precise de uma versão aumentada da imagem, recomendo ler o texto na versão digital em .docx, pois a compressão em PDF acaba diminuindo a qualidade das imagens. Se mesmo assim ainda houver problemas não hesite em me contactar.

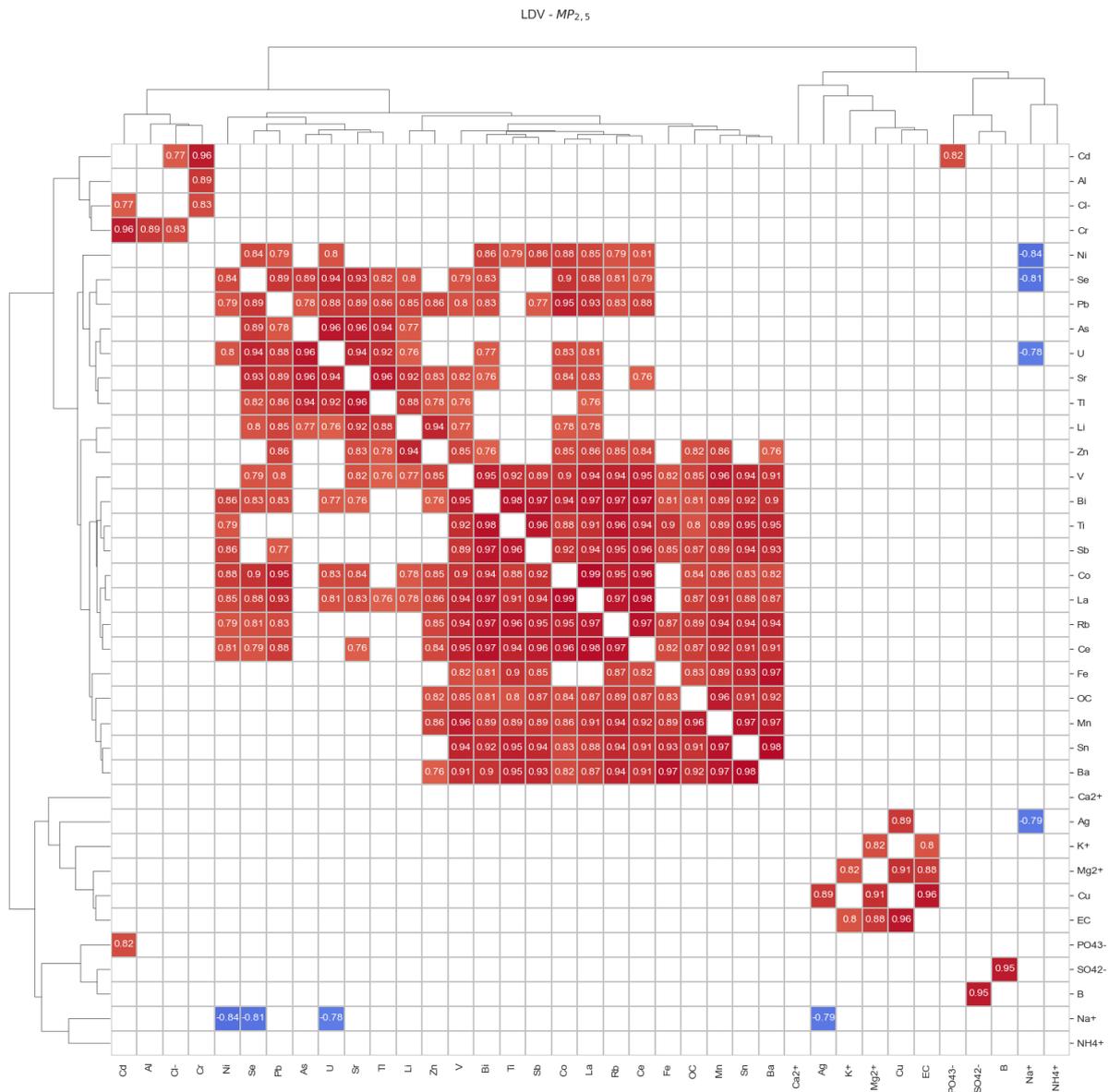


Figura 26 - Análise de cluster da matriz de correlação dos compostos oriundos das análises químicas do Experimento dos Túneis, para emissão de MP_{2,5} por LDVs.

Quanto às análises das relações entre os elementos, para o MP_{2,5} emitido por LDVs (Figura 26), encontramos de forma qualitativa um *cluster* (ia) composto por V, Bi, Ti, Sb, Co, La, Rb e Ce, outro *cluster* (iia) composto por Fe, OC, Mn, Sn e Ba, e outro (iiia) composto por Ni, Se, Pb, As, U, Sr e Ti. Além disto, há um *cluster* não claramente definido (iva) composto por Ag, K, Mg, Cu e EC. Vemos correlações entre os *clusters* ia e iia, e entre os ia e iiia. Para o MP₁₀, encontramos três *clusters* bem definidos, sendo o primeiro (ib) composto por Co, As, Sb, Ce, V e La, o segundo (iib) composto por Mn, Sn, Ba, Bi, Ti e Zn, e o terceiro (iiib) por Mg, Na, Ni, Cd e Pb. Percebe-se uma correspondência entre os *clusters* ia e ib (i), iia e iib (ii), e iiia e iiib (iii), com exceção do Mg presente no iva. Desta forma, podemos interpretar os pares de *clusters* i, ii e iii. Os *clusters* ii e iii são mais claros, sendo o ii similar à um perfil de freios e o iii a um perfil de combustível. O *cluster* i no entanto não é muito claro, uma vez que é definido

por metais mais pesados, menos presentes da literatura. Mas sua relação de correlações com os *clusters* de freios e de combustível indica ser um processo que libera partículas independente da fluidez do trânsito. O principal suspeito é a emissão de partículas de pneu.

Em relação aos HDVs, a emissão de MP_{2,5} apresentou três *clusters* bem definidos, sendo um (ia) composto por U, sulfato, amônio, V, nitrato, La, Na e Se, o seguinte (iia) por Zn, Al, B e Ba, e o último (iiaa) por Rb, Cd, Pb, Sn, Co, Ce, Mn e Ni. Os *clusters* iia e iiaa apresentam correlações significantes. Para MP₁₀, os *clusters* são menos definidos, além de haver muitas correlações perfeitas, o que no caso é derivado de medidas abaixo do limite de detecção do equipamento, portanto devem ser ignoradas. Logo, apenas dois *clusters* são claramente definidos, o primeiro (ib) composto por B, nitrato, La, V, amônio e sulfato, e o segundo (iib) por Mg, Co e Cr. Os *clusters* ia e ib são claramente relacionados (i), porém os demais não têm relação clara. Podemos interpretar o conjunto de *clusters* i como emissões de desgaste de pneus de forma paralela aos LDVs. O *cluster* iia pode se relacionar com emissões de freio, *cluster* iiaa com diesel e lubrificantes e o iib não tem atribuição clara. Os resultados da análise estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição química das principais origens do MP veicular segundo a matriz de correlação dos fatores de emissão.

	LDV		HDV	
	MP _{2,5}	MP ₁₀	MP _{2,5}	MP ₁₀
<i>Escape</i>	Ni, Se, Pb, As, U, Sr e Tl	Mg, Na, Ni, Cd e Pb	Rb, Cd, Pb, Sn, Co, Ce, Mn e Ni	-
<i>Freios</i>	Fe, Mn, Sn e Ba	Mn, Sn, Ba, Bi, Ti e Zn	Zn, Al, B e Ba	-
<i>Pneus</i>	V, Bi, Ti, Sb, Co, La, Rb e Ce	Co, As, Sb, Ce, V e La	U, sulfato, amônio, V, nitrato, La, Na e Se	B, nitrato, La, V, amônio e sulfato

Para finalizar este capítulo propomos alguns elementos que caracterizem HDVs e LDVs, baseados nos resultados deste trabalho. As emissões da frota de São Paulo são quimicamente complexas, no sentido de conter uma pletera de elementos. Isto dificulta o trabalho da caracterização de fontes por perfil químico. Este tipo de análise costuma ser guiado de maneira qualitativa através de elementos característicos (ou traçadores), por exemplo o Si para o solo, K para queima de biomassa, Cl para o spray marinho, e S para aerossóis secundários. O elemento característico poderia ser o mais massivo no perfil, porém, (i) nem sempre todo espectro de elementos está disponível, e (ii) o elemento mais massivo pode ser característico de outra fonte, criando ambiguidade. Um exemplo é a presença de Fe tanto no solo quanto nas emissões veiculares. Portanto, a caracterização de elementos menos massivos, porém mais “distintos” é de grande valor. No entanto, menor massa leva a uma menor

relação sinal/ruído, o que implica em uma caracterização pior em estudos que utilizam modelos receptores.

Podemos utilizar a lista de elementos da Tabela 2, considerando conhecimento prévio dos traçadores de outras fontes envolvidas. Se considerarmos apenas elementos emitidos com pelo menos 10 µg/km e desconsiderarmos elementos abundantes na ressuspensão de poeira do solo, a emissão de MP pela frota veicular leve sem de São Paulo pode ser caracterizada pela presença de Cu, Cr, Sn, Sb e Ba. Estes elementos estão presentes na maior parte das fontes de emissão de um carro comum, independentemente do tipo de combustível utilizado. Em termos de combustíveis, as emissões relacionadas ao etanol podem ser traçadas pelo Cu em conjunção com outros metais presentes no sistema, como o Mo por exemplo. Já o diesel carrega o Pb como elemento traçador. Muitas razões diagnósticas podem ser calculadas a partir destes elementos. Considerando elementos da mesma origem, Sn ou Sb dividido por Ba pode ser um bom candidato para freios (sendo Sn/Ba 0.18 para PM_{2,5} e 0.16 para PM₁₀ e Sb/Ba 0.17 para PM_{2,5} e 0.14 para PM₁₀). Para escape, infelizmente não há elemento característico que não esteja nos freios. Já emissão da frota pesada de São Paulo pode ser caracterizada pela presença de Pb e As com razão Pb/As de 16.23 para PM_{2,5}. Não conseguimos caracterizar as emissões de muitos elementos na frota pesada, o que levou a baixa quantidade de traçadores.

3.4 As características magnéticas da emissão veicular

Como dito anteriormente, o magnetismo é resultado de uma variedade de efeitos, quânticos, químicos e físicos. Isto gera uma quantidade de informações úteis para traçar fontes do MP do mesmo modo que foi feito na seção anterior. Mas não há ainda uma vasta literatura sobre propriedades magnéticas de fontes de emissão veicular, especialmente para o Brasil, que tem uma frota usuária de biocombustíveis. Portanto, iniciaremos ela neste trabalho. Mas antes, é importante considerar que, devido às áreas de meteorologia ambiental e magnetismo ambiental provirem de origens diferentes, alguns conceitos incompatíveis são nomeados da mesma forma. O principal caso para este trabalho é a noção de partículas ultrafinas. O que é ultrafino para a meteorologia está na casa de décimos de micrometro até 1 micrometro. Porém, o ultrafino do magnético está nas dezenas de nanômetros para baixo. O mesmo pode variar muito também pois o conceito “finura” no magnetismo apoia-se no de domínios magnéticos (descrito na seção de métodos) e sua correspondência com diâmetro pode variar dependendo do material em questão.

Iniciaremos com a susceptibilidade magnética (de baixos campos), uma quantidade proporcional à massa de minerais magnéticos na amostra (ou fração quando normalizada pela massa) e sensível ao grau de oxidação, estrutura cristalina e tamanho do grão magnético presente no MP (mais detalhes na seção de métodos). Um conceito importante para interpretação destes resultados é a de que o grão magnético não corresponde ao MP. O grão é parte do MP, podendo ser muito menor, talvez até um núcleo de condensação inicial da partícula, ou podendo ser agregado a ela posteriormente em sua evolução entre sua gênese e a captura, ou ainda podendo ser constituinte já como grão dentro material removido por fricção. A própria descrição química do MP já mostra isso, com Fe sendo responsável por cerca de 7% da massa do MP_{2,5} dentro do TJQ, e 2% dentro do TRA (Pereira, Nogueira, et al., 2023). Portanto, em um exemplo teórico, se uma análise magnética apontar partículas ultrafinas de 7 a 10 nm de diâmetro em uma amostra de MP₁₀, isto não implica a existência da mesma população no MP_{2,5}, pois esta população ultrafina pode já estar inserida na rocha do solo, que foi colocada em suspensão pela passagem dos pneus no pavimento, sendo assim presente quase exclusivamente na fração grossa do MP₁₀.

Tendo em mente que as ferramentas analíticas tradicionais do magnetismo de rocha não são feitas para este fim, todas as interpretações terão limitações, pois qualquer inferência além do que o dado claramente mostra corre o risco de ser contaminada com uma importação errônea de conhecimento. Uma forma de contrapor este problema é mapear nosso conhecimento químico nos dados magnéticos. Para isto, calculamos a correlação não linear de Spearman (Figura 27) entre a susceptibilidade magnética normalizada pelo volume e os dados químicos, após a subtração do MP interno pelo externo para isolar as emissões internas ao túnel. O problema desta análise é o baixo número de amostras, portanto definimos um nível de significância

de 10%, menos rigoroso do comumente utilizado 5%, para a hipótese de não correlação. Isto excluiu grande parte das correlações, porém garante certa robustez na interpretação. Outro ponto de cuidado na análise é o de investigar o vínculo causal, não apenas interpretar as correlações como diretas, pois, além do ferro, poucos elementos são causalmente relacionados com o magnetismo. Para tal consideraremos uma colinearidade entre o Fe e outros elementos derivados das mesmas fontes.

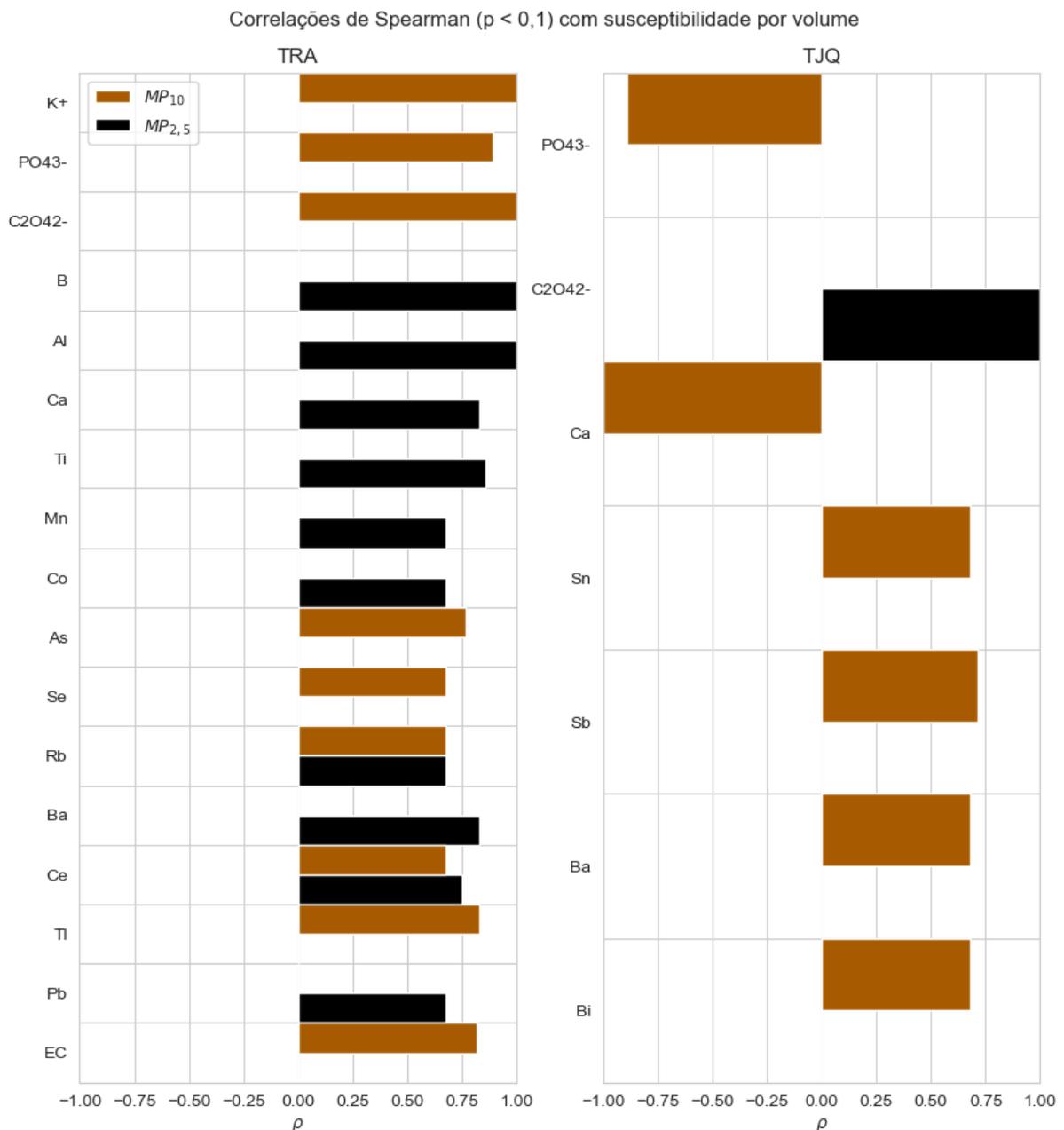


Figura 27 - Correlações não lineares de Spearman dos íons solúveis em água, elementos, compostos de carbono e da concentração de particulado, produzidos internamente nos túneis, em relação à susceptibilidade magnética. Na figura, apenas as correlações com p-valor menor do que 0,1 foram apresentadas.

As correlações mostram que os túneis se diferem muito em termos de susceptibilidade magnética. Isto indica a possibilidade de haver informação na susceptibilidade que possa diferenciar veículos leves de pesados. As partículas no TRA apresentam correlações com $MP_{2,5}$ com elementos semelhantes ao da emissão de freios (tanto de LDVs quanto HDVs) e da emissão de diesel e lubrificantes encontradas na análise de cluster. Já as correlações com MP_{10} apresentam elementos relacionados à emissão de pneus. Já no TJQ vemos elementos relacionados com freios e pneus no MP_{10} , enquanto curiosamente há uma correlação negativa com fosfato, que poderia ser explicada pelo processo de fosfatização utilizado em carros para reduzir a corrosão da lataria, e uma correlação negativa com Ca, sem explicação clara.

Além da susceptibilidade magnética, temos a ARM que permite modelar as populações de grãos magnéticos dentro de uma amostra (Maxbauer et al., 2016) (Figura 28 e Figura 29). Encontramos duas populações magnéticas (dentro dos túneis), uma (A) com coercividade de 223,4(desv. pad. 62,7) mT e outra (B) com 1040,1(115,5) mT. Esta técnica foi aplicada no MP em outros trabalhos (Egli, 2003; Gonet & Maher, 2019b; Muxworthy et al., 2002; Shu et al., 2000) obtendo resultados similares, porém há certa disparidade em relação à interpretação da mineralogia das populações magnéticas. No entanto, neste trabalho focaremos no potencial de separação de fontes de emissão utilizando modelos receptores.

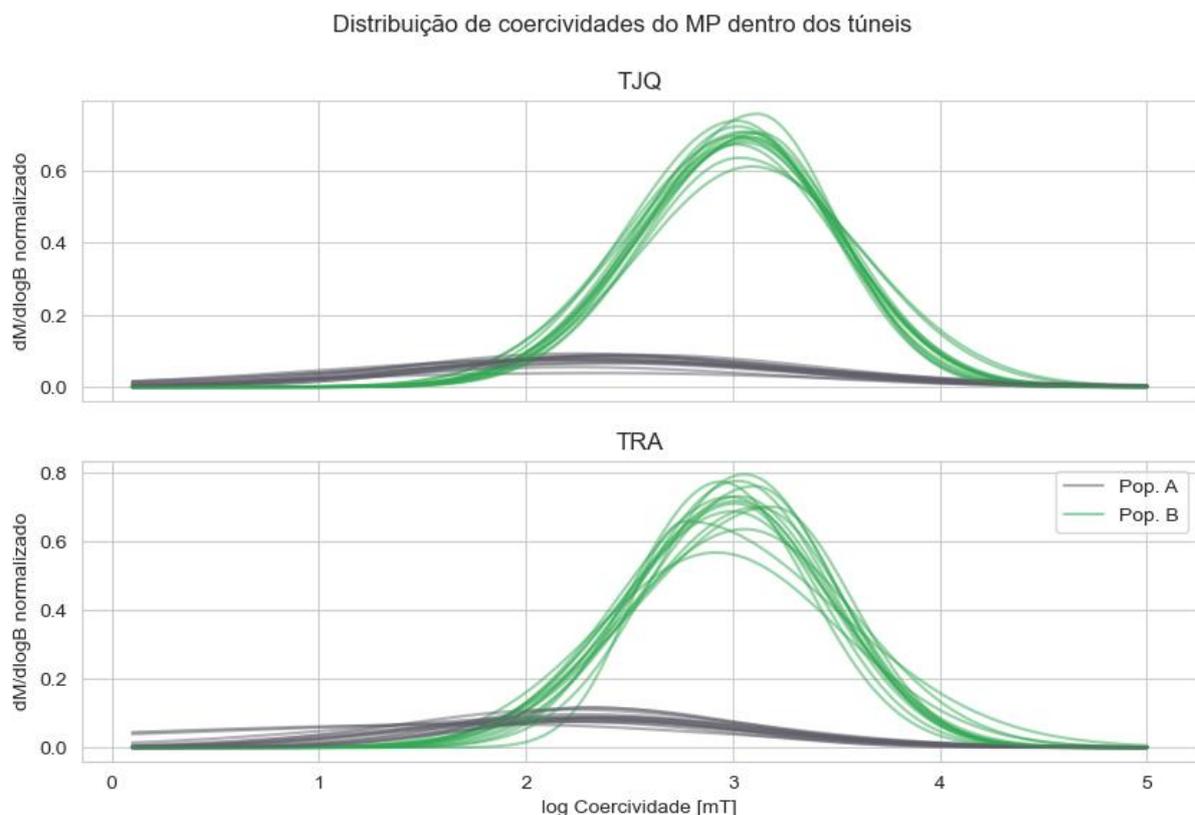


Figura 28 - Modelo de distribuição de coercividades das partículas analisadas no interior do experimento dos túneis. Duas populações foram encontradas, uma (A) com coercividade e proporção baixas e com dispersão alta, e outra (B) com coercividade e proporção altas e dispersão mais baixa.

Distribuição de coercividades do MP fora dos túneis

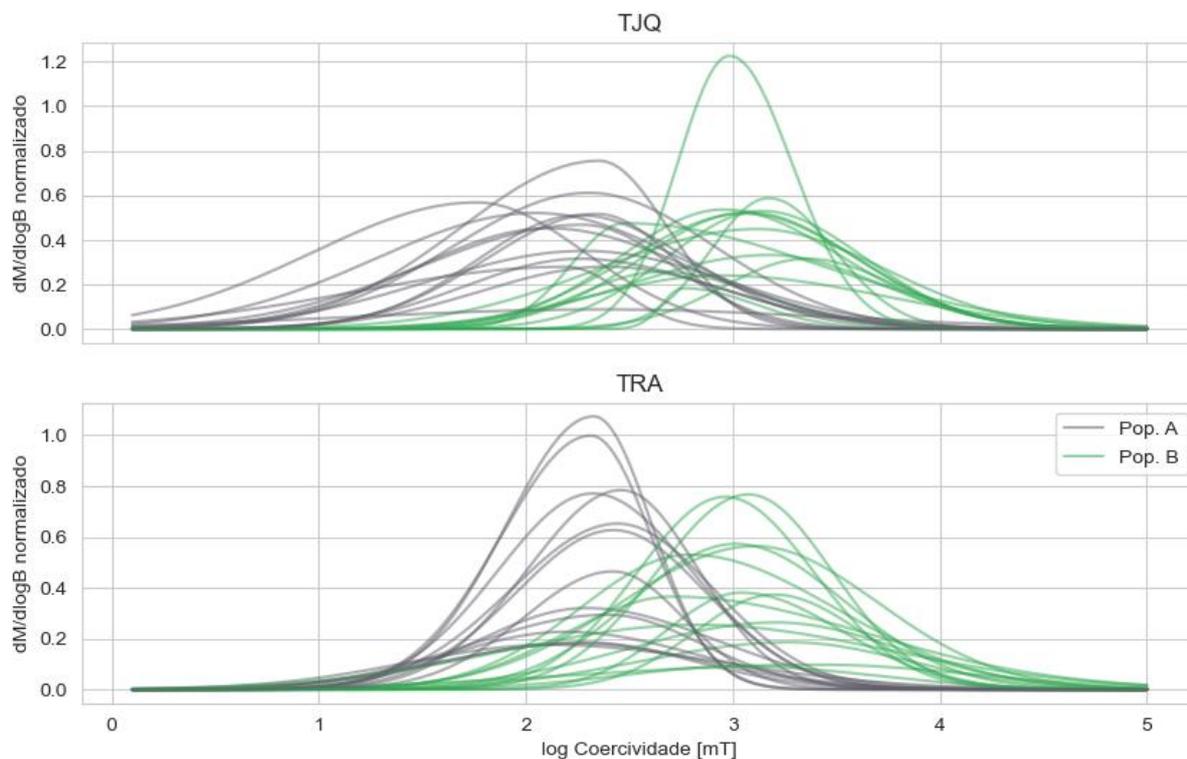


Figura 29 - Modelo de distribuição de coercividades das partículas analisadas no exterior do experimento dos túneis. Observa-se as mesmas populações presentes no interior dos túneis, porém com maior variabilidade.

A modelagem das populações de fora dos túneis apresentou perfis similares em termos de coercividade, porém com proporções diferentes. Claramente a população A está mais presente fora dos túneis enquanto a B está dentro. Além disto a variância delas é maior, o que suporta a hipótese de o ambiente interno do túnel ser mais bem controlado quanto as variáveis ambientais. Esta variância também indica um potencial de uso da coercividade para separação de fontes. Naturalmente então, atribuímos a população B às emissões de freios e pneus, enquanto a população A está relacionada com outra fonte mais presente no ambiente externo aos túneis, possivelmente poeira do solo.

Outra análise que podemos fazer com o ARM é a proposta por King et al. (1982) onde se compara a susceptibilidade com o ARM dividido pela intensidade do campo contínuo (χ_{ARM}), ambos normalizados pela massa. Esta análise é comumente denominada King plot (ou King-Banerjee plot) e relaciona o coeficiente angular de uma regressão linear com intercepto zero com o tamanho do grão magnético, sendo quão maior o coeficiente, menor o grão. Além disto, a distância da amostra em relação à origem do gráfico é proporcional à massa de material magnético. Como nossas populações magnéticas são mistas (Figura 28 e Figura 29), não podemos utilizar uma referência de modelos teóricos (normalmente baseados em magnetita) para calcular

diretamente um tamanho ou massa, mas podemos comparar nossas amostras entre si e tirar conclusões relativas.

No King plot do Experimento dos Túneis (Figura 30) observa-se que internamente aos túneis, o MP nas frações grossas e finas compartilham dos mesmos tamanhos de grão magnéticos, indicando fontes similares. Podemos ver também uma tendência a haver grãos mais grossos dentro dos túneis em comparação à área externa. Devemos lembrar que este ângulo é produto da soma de contribuições de populações magnéticas diferentes. Outro ponto importante é lembrar da existência e protagonismo das fontes veiculares fora dos túneis. Isto leva a inferência de uma fonte importante de partículas mais finas no MP externo. Esta fonte pode ser a mesma da população A encontrada na análise de coercividade.

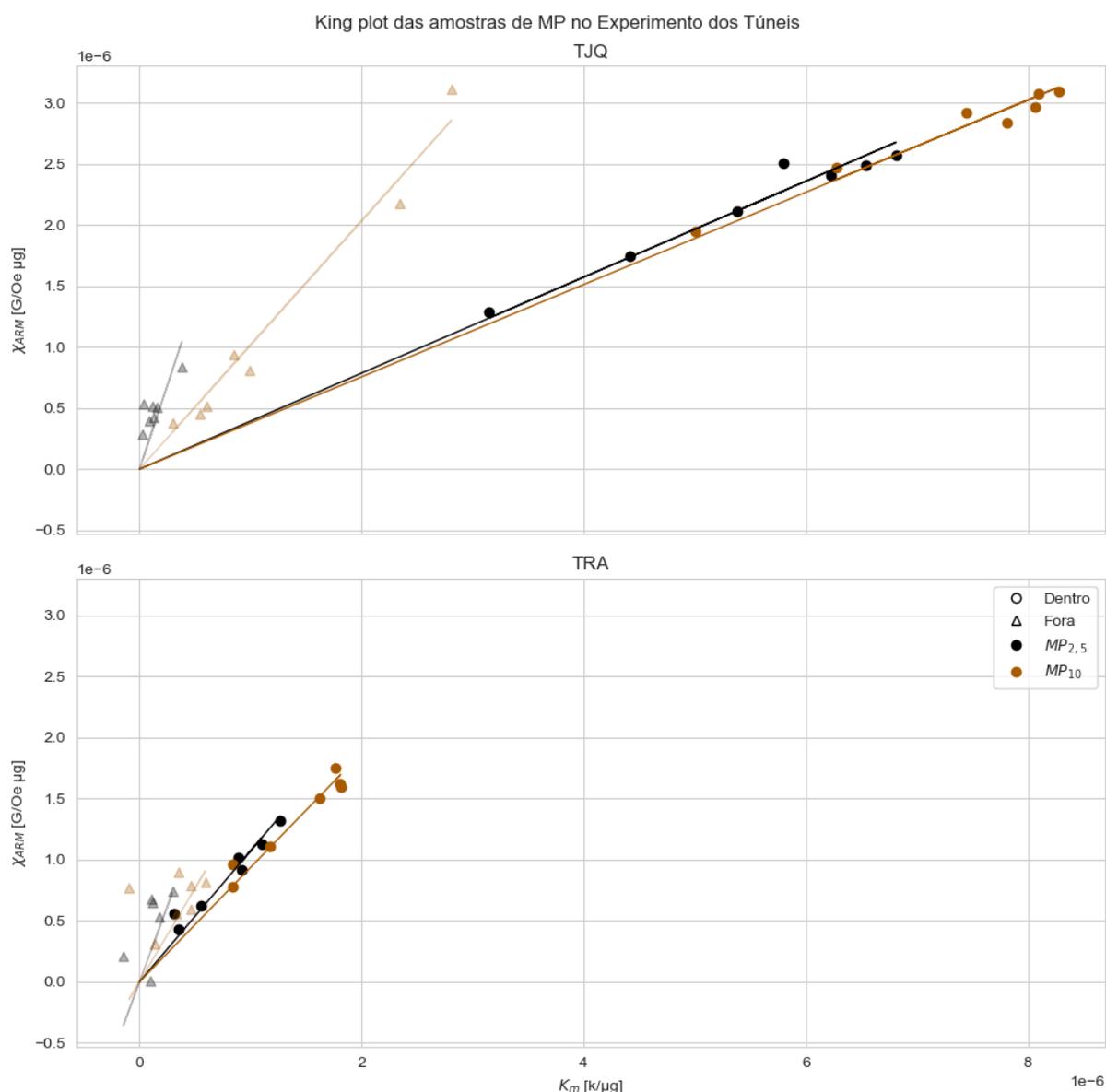


Figura 30 - King plot das amostras do Experimento dos Túneis. As escalas dos gráficos são correspondentes para permitir a comparação de ângulos.

Comparando os túneis no King plot, fica claro que o interior do TJQ apresenta grãos magnéticos mais grossos do que no TRA. Outro ponto interessante é a similaridade dos tamanhos e massas de grãos nas áreas externas aos túneis (com exceção de dois outliers no TJQ). Um ponto importante a se considerar é que a análise de coercividades se baseia no ARM, que por sua vez utiliza magnetização remanente. Desta forma, a análise de coercividade não é capaz de detectar populações de grãos magnéticos ultrafinos (SP), porém, por utilizar a susceptibilidade magnética, o King plot tem certa sensibilidade aos grãos SP.

Por fim, a análise clássica no magnetismo de rocha, o Day plot (Day et al., 1977; Dunlop, 2002a, 2002b) analisa a relação entre a razão da coercividade remanente e coercividade, e a razão da magnetização remanente de saturação e a magnetização de saturação. Inicialmente este diagrama foi utilizado como ferramenta diagnóstica de tamanhos de grãos magnéticos, porém estudos mais recentes mostram muitas fraquezas neste tipo de uso para o diagrama (Roberts et al., 2018). Logo, iremos analisar o Day plot primariamente como uma fonte de informação sobre similaridades e diferenças entre as amostras a partir da distância entre elas. Note que o Day plot não captura apenas remanência, de forma que as populações SP são detectadas, e ele é mais sensível à população SP do que o King plot. Outro ponto importante do Day plot é que ele foi feito utilizando dados analisados pelo VSM. O VSM é um equipamento menos sensível do que o magnetômetro criogênico utilizado para calcular o ARM, logo ele não é capaz de caracterizar amostras ambientais (como as do Experimento dos 100 Dias). Em compensação, ele é capaz de medir amostras mais intensas como a poeira do solo (ressuspensa e coletada), e pedaços de pneus. Estas amostras intensas são nocivas à calibração e ao funcionamento de magnetômetros criogênicos. Portanto, o Day plot não é uma ferramenta útil para o aprimoramento de modelos receptores.

Tal qual o King plot, o Day plot aponta diferenças entre as populações magnéticas no interior dos túneis (Figura 31). Vemos uma separação clara do interior do TJQ em relação às demais medidas, tendo o interior do TRA muito mais próximo das medidas externas. Outro ponto de interesse é o espalhamento das amostras que se mostram bem concentradas dentro dos túneis e com maior variância fora. As amostras de MP se diferem das amostras de poeira de solo, ressuspensão e de pneu, principalmente as do TRA. Porém, elas se encontram próximas o suficiente para sugerir uma participação destas fontes no sinal magnético delas, principalmente os pneus. Isto concorda com as análises anteriores.

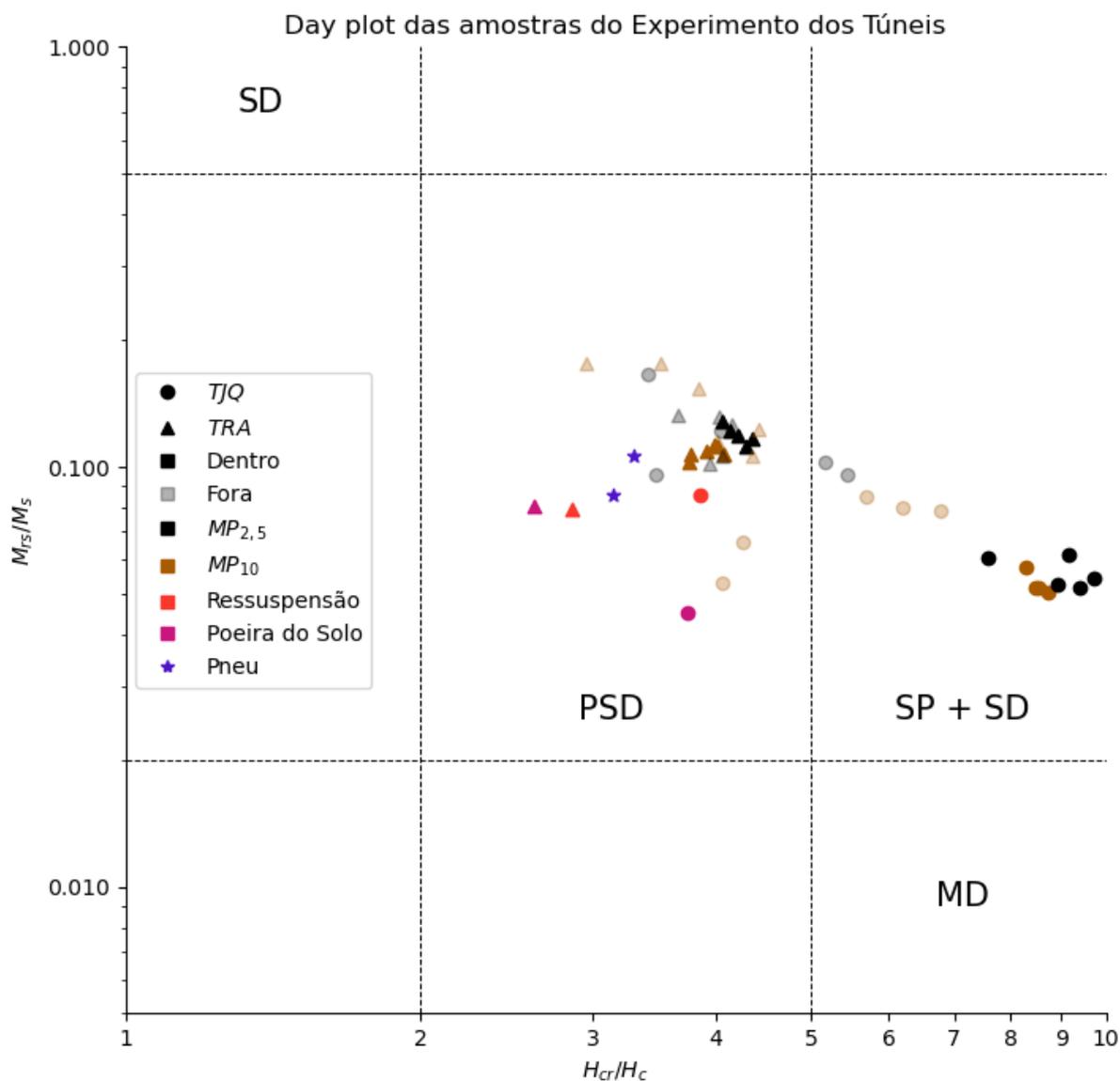


Figura 31 - Day plot das amostras do Experimento dos Túneis.

Quanto ao tamanho de grão magnético (Figura 32), o Day plot inicialmente indica grãos no PSD (médios) e misturas de SP (ultrafinos) e SD (finos). Porém, a distribuição das amostras de MP recai próximo das curvas teóricas de misturas de grãos PSD e SP apresentadas em (Dunlop, 2002a), o que indica a possibilidade de não haver grãos SD. Porém, estes modelos são feitos considerando titanomagnetitas, não necessariamente presentes nas amostras.

Por fim, a modelagem do sinal magnético das partículas SP foi feita utilizando o algoritmo *Superparamagnetic Concentration and Dipole Moment* (SPCDM) (A. S. Leite et al., 2018). O SPCDM utiliza inversão numérica nos dados de tempo de relaxação magnética para quantizar propriedades da população SP da amostra. A quantidade característica do grão SP é o momento de dipolo SP (μ_{SP}) que representa o momento de dipolo médio da população SP, logo é cubicamente proporcional ao

tamanho do grão. Ao pôr o μ_{SP} em relação ao H_{cr}/H_c , observa-se uma separação das populações SP internas aos túneis em relação às externas, tendo as internas grãos SP maiores. Considerando a magnetização de saturação da magnetita como 480 kA/m (A. S. Leite et al., 2018), o tamanho do grão SP médio seria de 6,95 nm dentro do TRA e 7,17 nm dentro do TJQ (Figura 33), enquanto para uma titanomagnetita com 316 kA/m (Hethnawi et al., 2023), os tamanhos seriam 8 e 8,22 nm respectivamente.

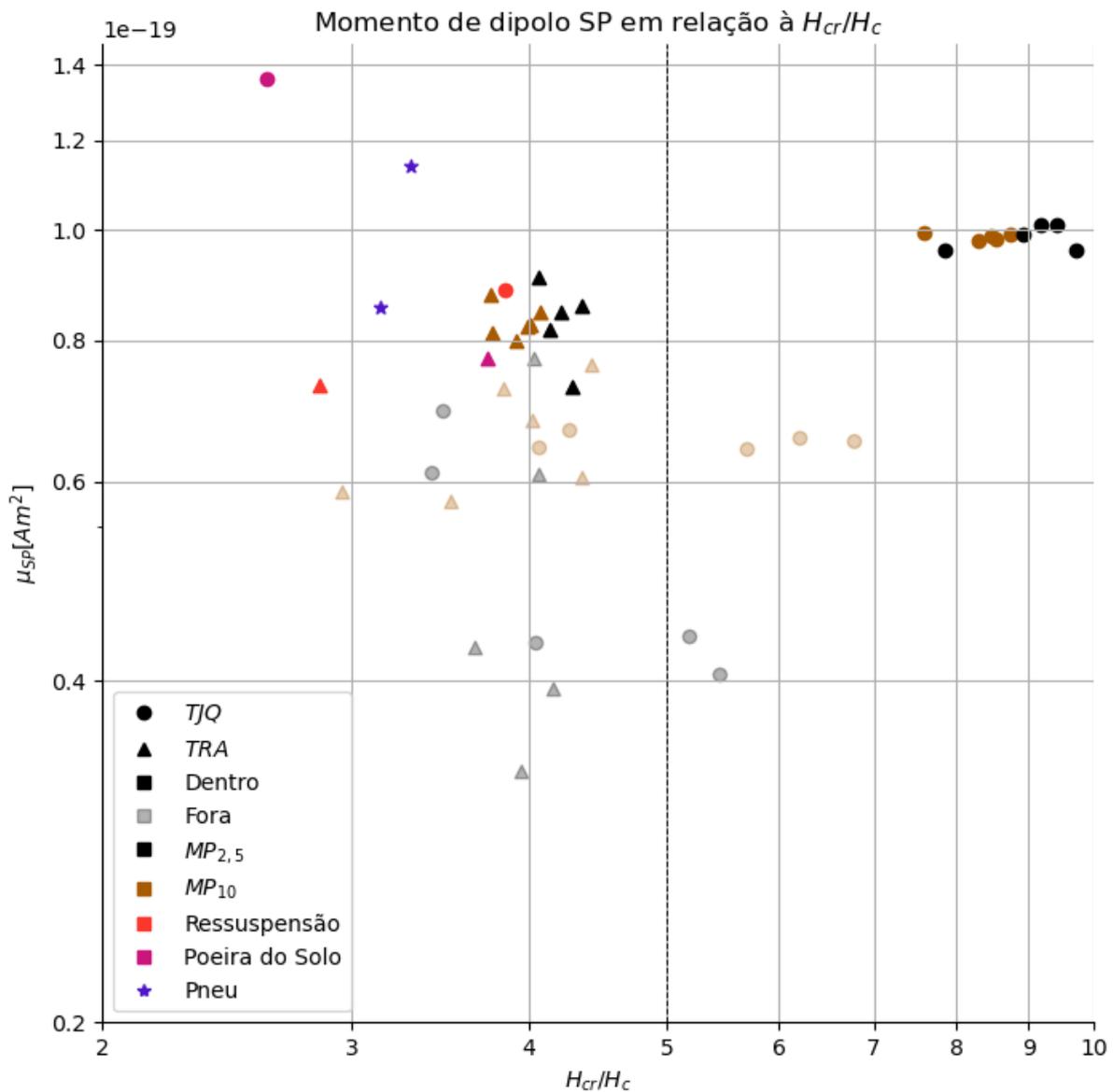


Figura 32 - Momento de dipolo característico da população SP em relação a razão da coercividade remanente e a coercividade das amostras do Experimento dos Túneis. O eixo x encontra-se em escala logarítmica com base 10, tal qual no Day plot, e o eixo y encontra-se em escala logarítmica com base 3 devido à proporcionalidade cúbica entre o momento de dipolo SP e o diâmetro do grão.

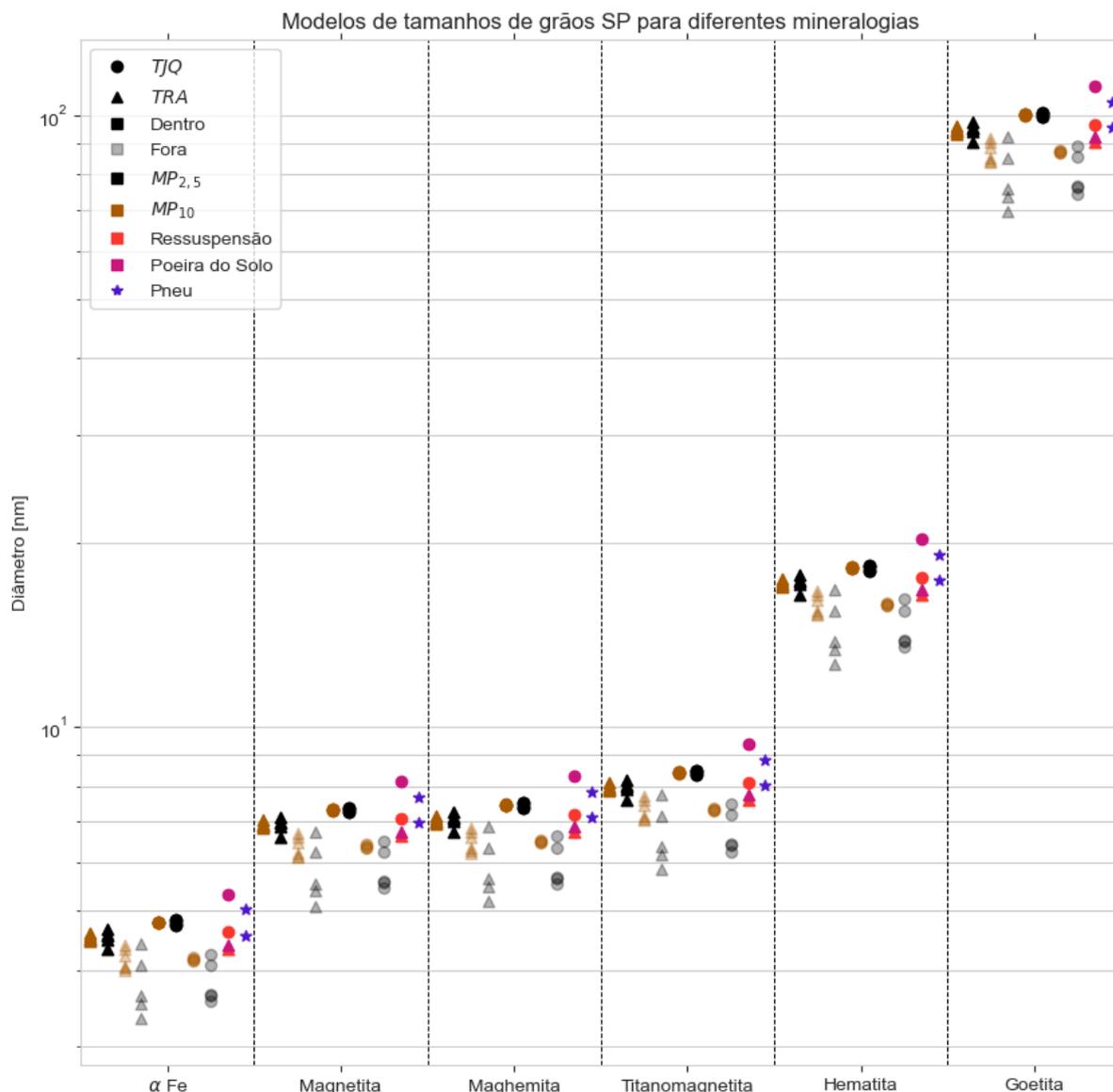


Figura 33 - Comparação de diâmetros modelados para a população de grãos SP presentes no MP coletado durante o Experimento dos Tunes. O cálculo do diâmetro se baseia na equação $\mu_{SP} = M_s V$ (A. S. Leite et al., 2018), e as magnetizações do ferro (α) metálico (Matsumoto et al., 2020), da magnetita (A. S. Leite et al., 2018), maghemita (Chen & Zhang, 2018), titanomagnetita (Hethnawi et al., 2023), hematita (Tadic et al., 2014) e goethita (Brok et al., 2014) para grãos esféricos de tamanhos 8, 8, 20, 35, 8 e 6 nm cada (os mais próximos do tamanho esperado encontrados na literatura).

Como não há diferença no μ_{SP} entre as modas do MP₁₀ e MP_{2,5}, há uma suspeita de que a população SP se encontre completamente no particulado fino. Este resultado para o TJO concorda com A. S. Leite et al. (2018) que teve como estudo de aplicação o MP do TJO em outra campanha. O resultado também concorda com estudos de tamanho de partículas dentro do túnel em campanhas anteriores (Brito et al., 2013), com a moda de acumulação no TRA tendo cerca de 15 nm e no TJO um pouco maior, com 22 nm, especialmente considerando o papel das partículas SP como núcleos de condensação.

4 Fontes de emissão

4.1 O “Experimento dos 100 Dias” (campanha intensiva)

Para caracterização das principais fontes de emissão em São Paulo, a campanha intensiva denominada aqui como “Experimento dos 100 Dias” ocorreu do dia 04/06/2019 ao dia 12/09/2019, abrangendo o final do outono (terminado no dia 21/07), e a maior parte do inverno (terminado dia 23/09). As trocas de filtro foram realizadas 9 horas da manhã diariamente com 24 horas de coleta pelo Guilherme Martins do time do LQA. O experimento foi conduzido no terraço do Instituto de Química, dentro do campus central da USP (Figura 34). O local foi escolhido por conta da segurança e acessibilidade, uma vez que os equipamentos ficariam expostos por mais de 100 dias no local. Os arredores imediatos do local de coleta são atípicos em relação ao resto da cidade, perto de uma reserva de mata atlântica e intensamente arborizada. No entanto, a área verde densa não se estende para mais do que 600 m para qualquer direção, e a área verde menos densa não estende para mais do que 2 km de distância.

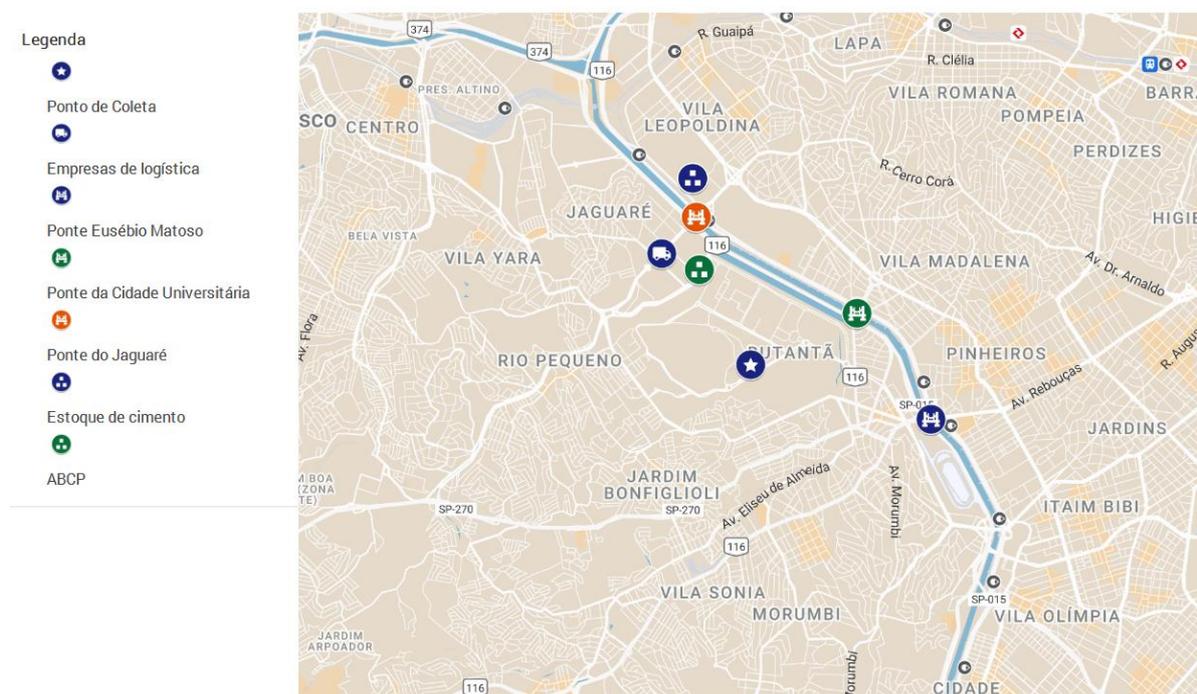


Figura 34 - Mapa da localização do ponto de coleta do Experimento dos 100 dias, e de outros pontos de interesse na região. O mapa encontra-se disponível on-line no link <https://shorturl.at/doLRW>. Mapa base: Google My Maps.

É importante ressaltar a proximidade do Rio e Marginal Pinheiros localizados ao norte, leste e sudeste do ponto de coleta. O Rio Pinheiros é extremamente poluído por esgoto e, por consequência, é fonte de compostos orgânicos voláteis que podem ser precursores de aerossóis secundários (juntamente com as densas áreas verdes presentes no campus). Paralela ao Rio Pinheiros está presente a raia olímpica do campus, que se iguala ao rio em largura. Sua água não é purificada, porém não

apresenta resíduos de esgoto. Nas margens do Rio Pinheiros se encontra a Marginal Pinheiros, uma das principais vias expressas da cidade, que apresenta engarrafamentos diários durante a semana, pontos de diminuição de velocidade próximos às pontes, e tráfego de alta velocidade fora do horário de pico, o que a torna uma fonte veicular intensa e variada.

Na direção noroeste do ponto de coleta existe uma região ao lado do campus (2-3 km de distância do ponto de coleta) com alta concentração de empresas de logística (com pátios de caminhões e estoques) e assentamentos irregulares. Nesta região, serviços como borracharias e estoques de reciclagem estão presentes para atender às demandas locais. Na direção sudeste (colateral ESE) está presente uma região (1-2,5 km de distância do ponto de coleta) com alto tráfego, devido ao acesso da Ponte Eusébio Matoso que conecta um dos maiores centros econômicos da cidade com a região oeste e a Marginal Pinheiros, cruzando o Rio Pinheiros. Esta região é caracterizada por serviços, uma vez que há um alto fluxo de pessoas nela. Em respeito às pontes que cruzam o Rio Pinheiros próximas ao local de coleta, além da Ponte Eusébio Matoso (cerca de 2 km) na direção sudeste, existe a Ponte da Cidade Universitária (cerca de 1,5 km) à nordeste e a Ponte do Jaguaré (cerca de 2,5 km) à noroeste. Outro aspecto de interesse na região é a existência de dois possíveis estoques de cimento localizados ao norte do ponto de coleta.

4.1.1 Contexto meteorológico

Para compreendermos o contexto meteorológico do local durante o estudo, utilizamos os dados de vento, precipitação, temperatura e umidade relativa (Figura 35). Os dados meteorológicos utilizados no experimento foram gentilmente cedidos pelo professor Amauri Pereira de Oliveira, responsável pela da estação de micrometeorologia no prédio do IAG. A escolha do inverno para estudos de poluição atmosférica ambiental na região é tradicional por ser uma época com pouca chuva e alta concentração de poluentes. Isto se reflete nos dados de precipitação, com apenas três eventos de volume considerável. Os eventos iniciados no dia 04/07 e na noite de 31/08 estão associados com a presença de frentes estacionárias sobre a região, enquanto o evento do dia 03/09 está associado com a presença de um cavado sobre a cidade (cartas sinóticas no APÊNDICE A). Mesmo sem chuva, a umidade relativa no período encontrou-se bastante elevada durante a noite, superando 80% com poucas exceções, porém seca durante o dia com mínimos entre 36 e 48%.

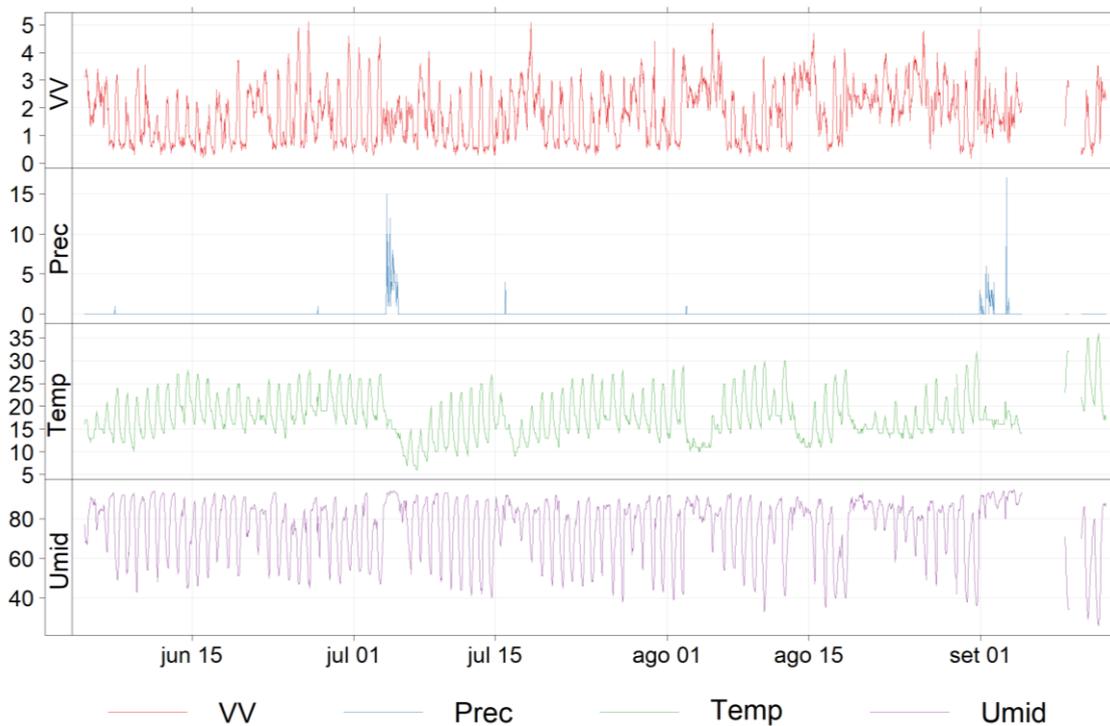


Figura 35 - Série temporal das variáveis meteorológicas no período do experimento dos 100 dias.

Sobre o vento na região durante o período do experimento, seu comportamento foi típico dessa época na região, com domínio do sistema de brisa, na direção sudeste-noroeste (Figura 36c), com brisa terrestre durante o dia vinda de noroeste e marítima de noite de sudeste (Figura 36c). Os ventos são mais rápidos no período do dia e lentos de noite (Figura 36a). Além disto, existe uma entrada de ventos fortes de leste (Figura 36b) relacionada com os sistemas de alta pressão pós passagens de frentes frias. Em relação à série temporal (Figura 35), observamos um aumento na velocidade do vento após o início do mês de agosto (Figura 37). Eventos meteorológicos de interesse são as entradas de frentes frias cuja temperatura caiu ao menos 5 °C em relação ao dia anterior (6 eventos, Figura 38), e os eventos de chuva. Além disto, no dia 19/08, houve o evento conhecido como “dia que o dia virou noite” ou “dia da chuva preta” em São Paulo. Neste dia houve um grande transporte de fumaça proveniente de queimadas na parte da Floresta Amazônica pertencente à Bolívia (Pereira et al., 2021).

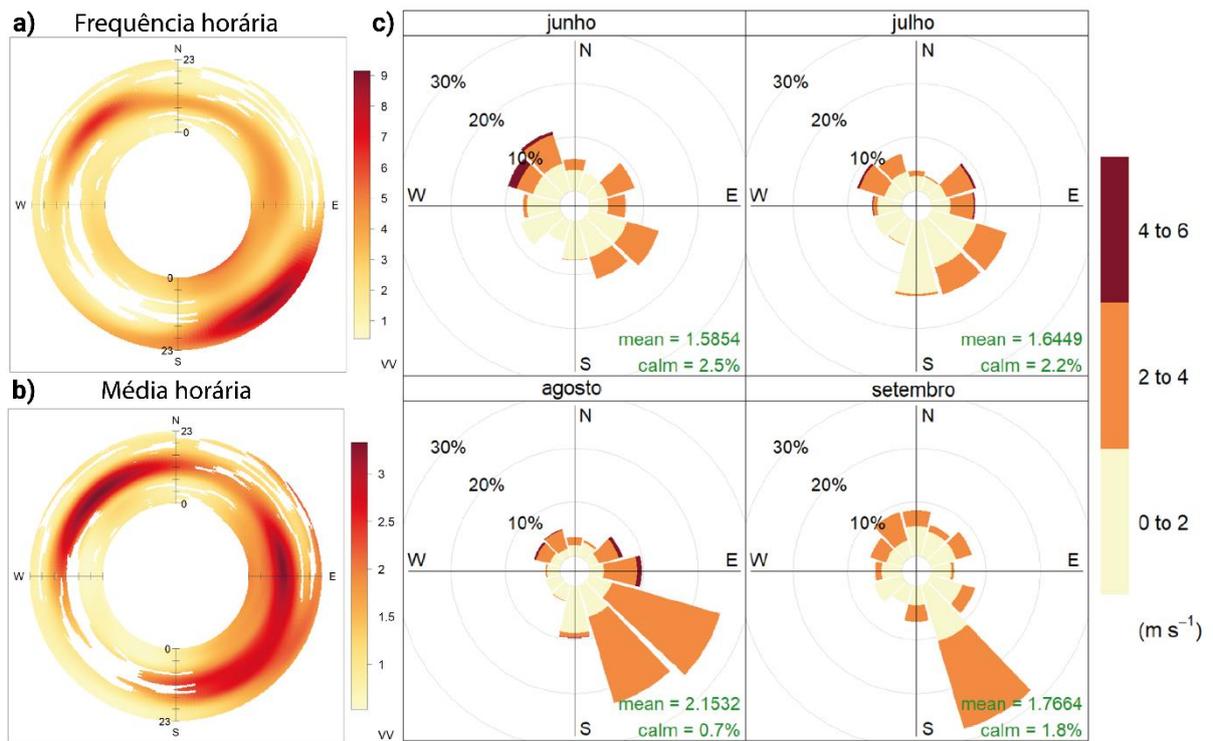


Figura 36 - Annulus da freqüência (a) e média (b) da velocidade do vento, e rosa dos ventos (c) durante o experimento dos 100 dias.

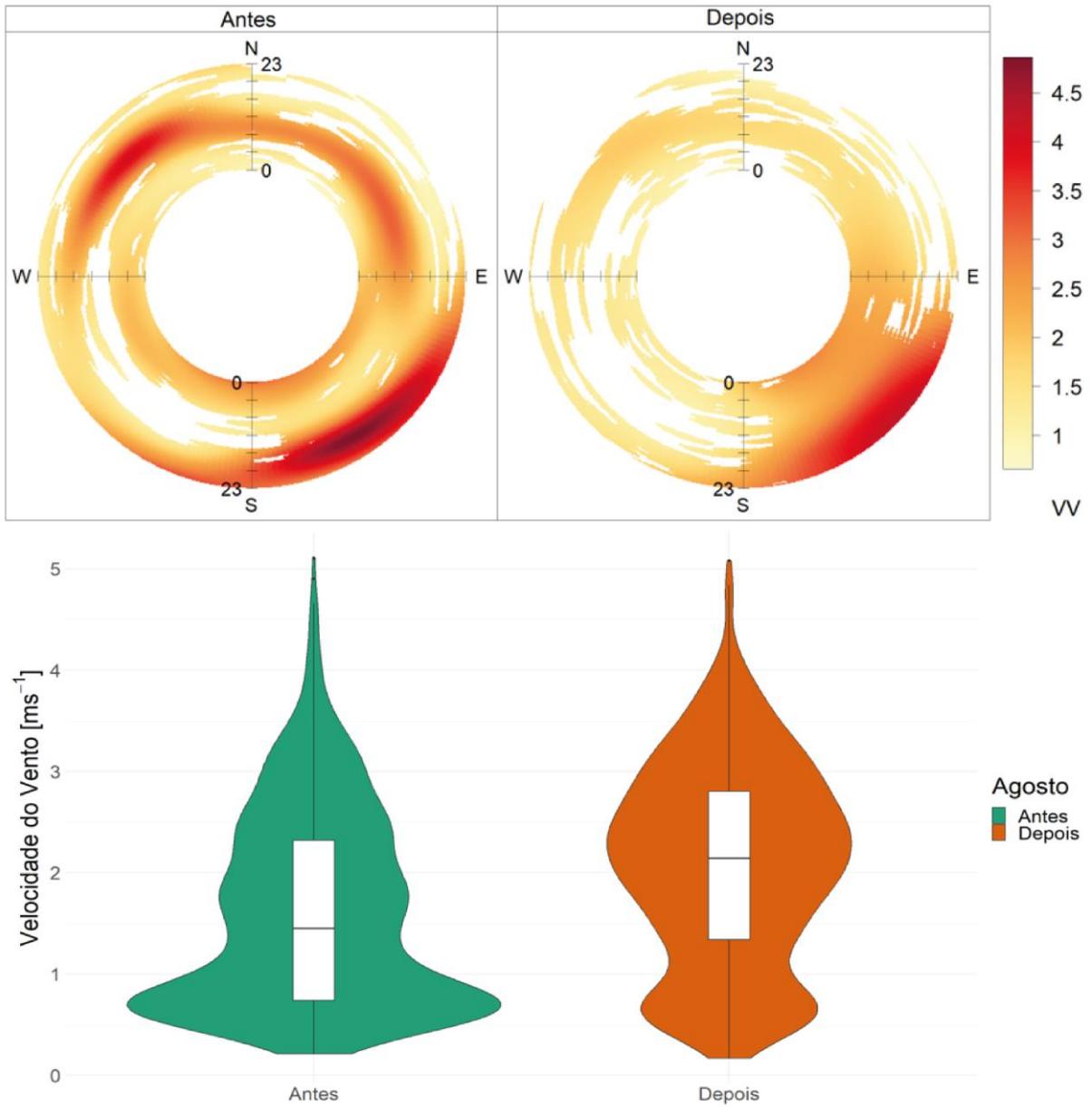


Figura 37 - Annulus horário da frequência dos ventos (acima) e distribuição dos dados de velocidade do vento (abaixo) antes e depois do começo de agosto.

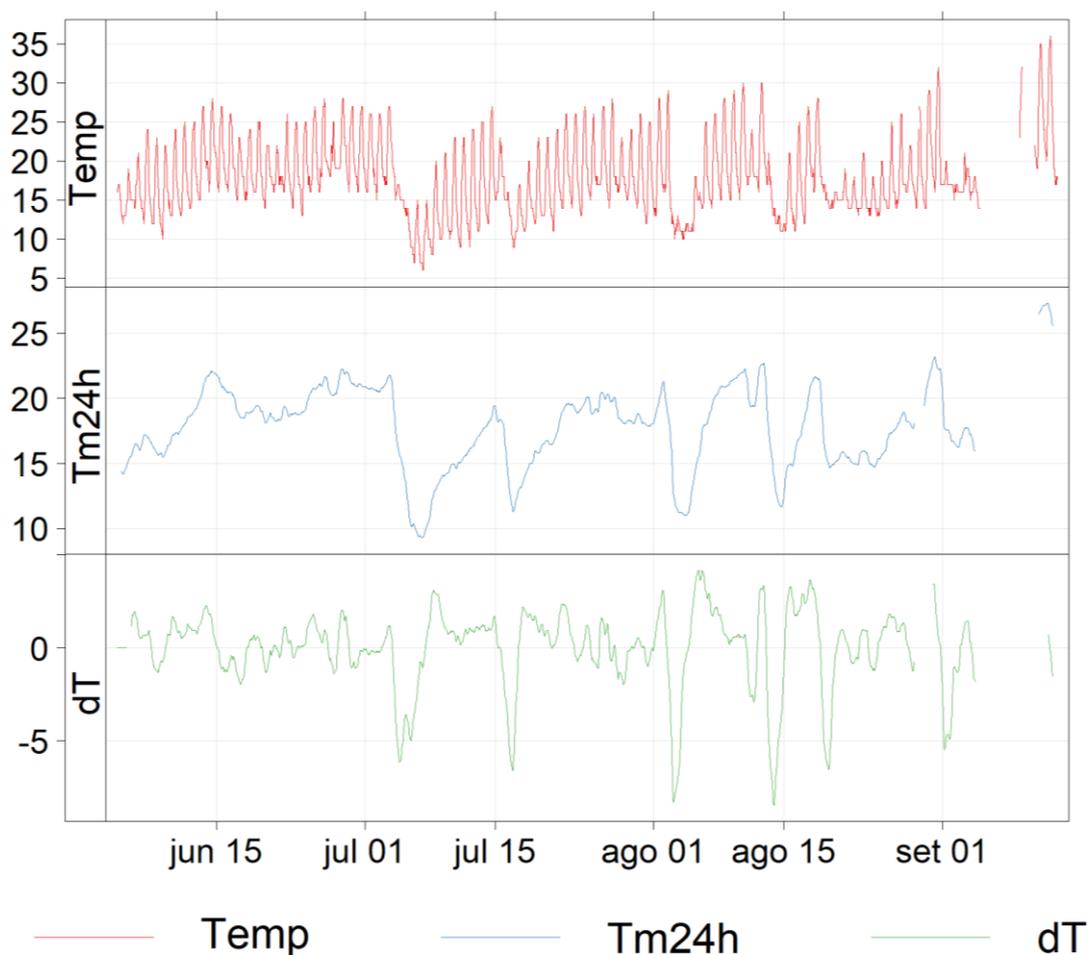


Figura 38 - Temperatura horária (acima), média móvel de 24 h (meio) e delta com atraso de 24 h (abaixo), durante o experimento dos 100 dias. O delta evidencia os eventos de entrada de frente fria, sendo 6 de classificados como de interesse.

4.1.2 Resultados das análises químicas

Em relação ao conjunto de dados químicos, além da diferença nas variáveis atmosféricas na segunda metade do experimento, houve uma troca da marca de filtros utilizada na coleta do MP. Isto acarretou uma mudança expressiva das concentrações em parte dos elementos (Figura 39). Conseqüentemente, optamos por utilizar apenas os dados obtidos antes da troca de filtros, o que reduziu o conjunto de dados de 99 amostras para 55. Destes 55, a maior parte dos elementos analisados apresentou dados acima do limite de determinação (Figura 40), com exceção do Li e Cr. Portanto, estes foram removidos do conjunto para análise dos modelos receptores (com exceção do PMF). A composição do conjunto de dados final para análise se encontra na Figura 41. Percebe-se uma tendência decrescente de acordo com o número atômico do elemento químico, como esperado de amostras ambientais, além de uma distribuição log-normal (visualmente).

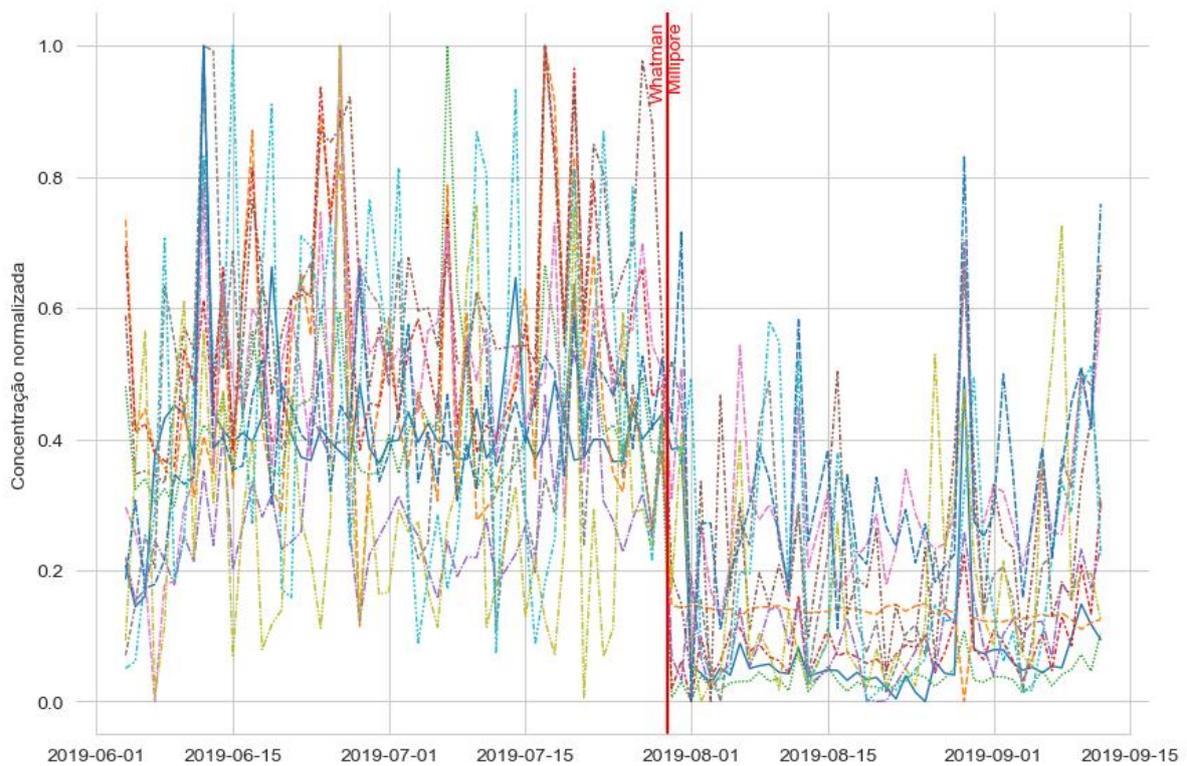
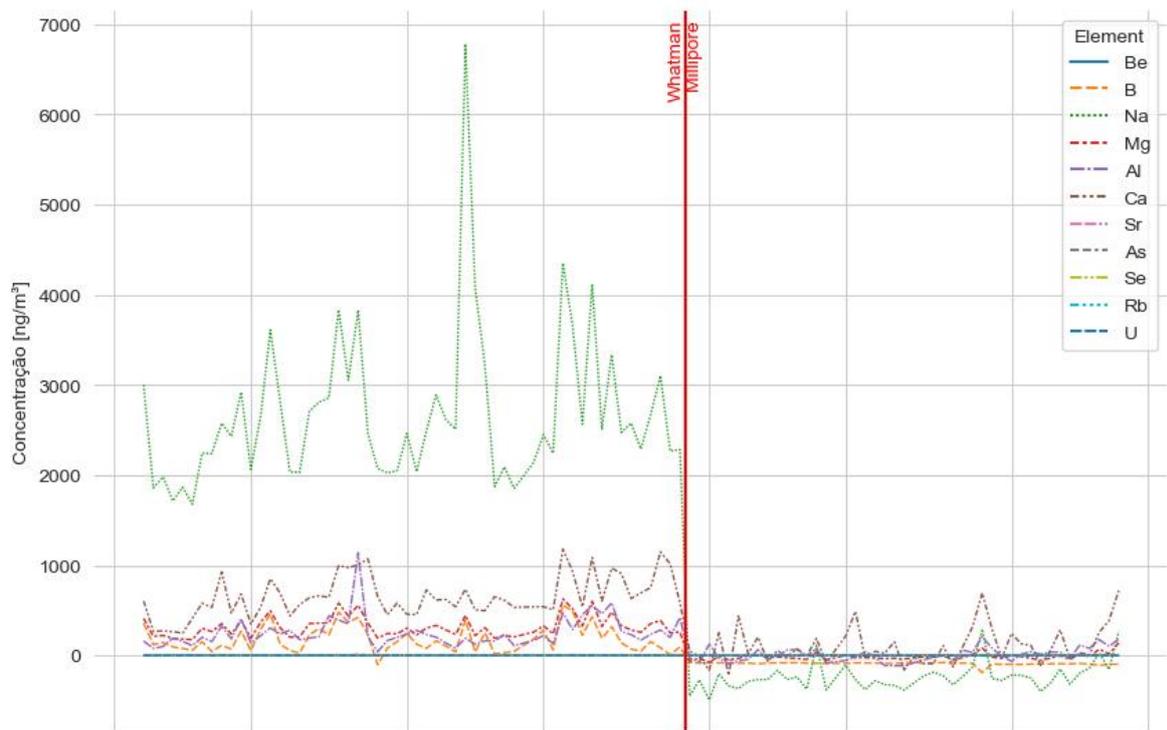


Figura 39 - Diferença da concentração calculada de elementos (mais impactados) antes e depois da troca de filtros (linha vermelha) durante o Experimento dos 100 Dias.

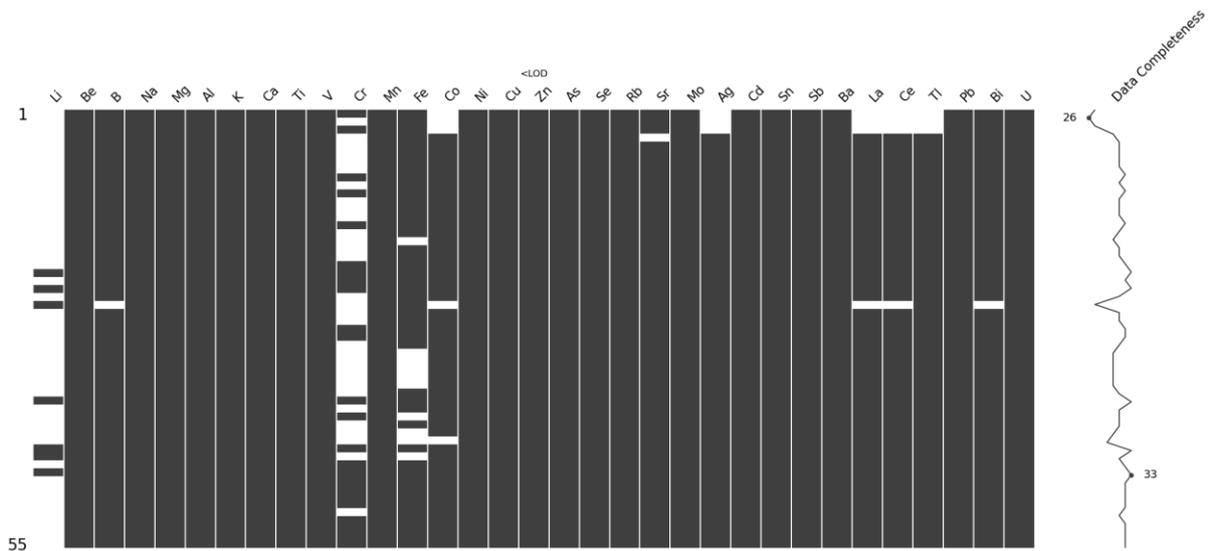


Figura 40 - Completude de dados cima do limite de determinação no Experimento dos 100 Dias. Cada amostra acima do limite de determinação está representada por um retângulo cinza. À direita há um gráfico da porcentagem de completude do dado no tempo, com o dia menos completo e o dia mais completo evidenciados.

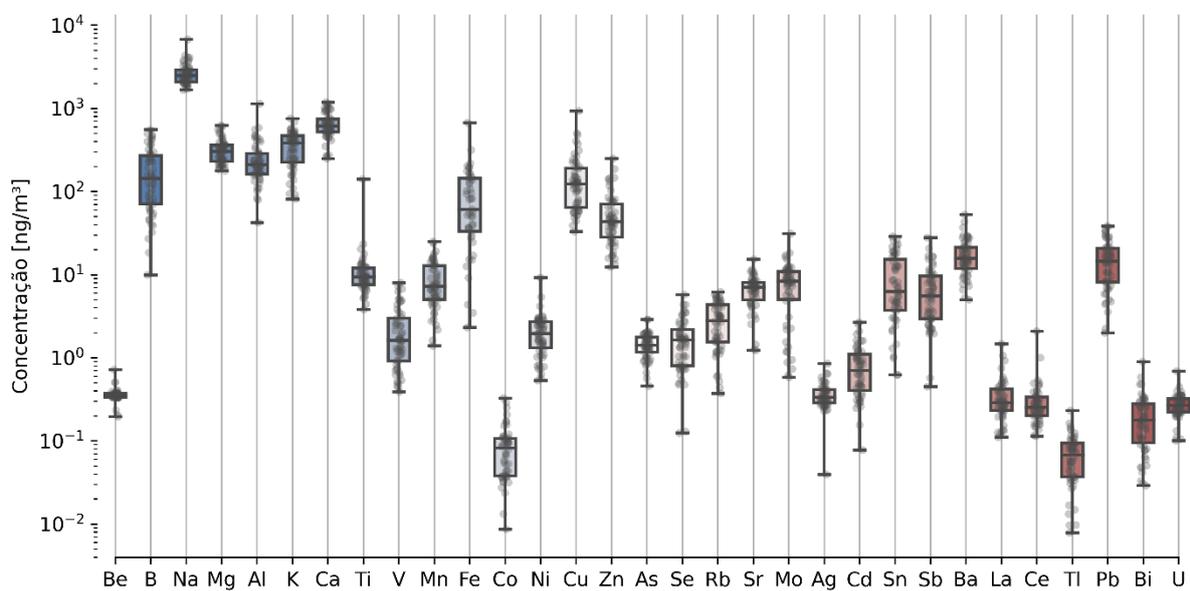


Figura 41 - Composição do MP2,5 das amostras selecionadas para análise no Experimento dos 100 Dias. Cores em função do número atômico do elemento para melhor.

4.2 As fontes de MP deste a década de 80

Agora que conhecemos bem a fonte de emissão mais importante da região, vamos olhar para dados ambientais e verificar a presença da fonte veicular no ar urbano, discutindo as limitações dos nossos métodos quanto à sua caracterização e testando alternativas para melhorar nosso aparato metodológico. Mas antes, vamos entender o contexto das fontes de emissão de material particulado da cidade¹³.

A marca da evolução da desindustrialização e o aumento populacional (refletido no aumento da frota veicular) fica evidente na variação das fontes do material particulado (Figura 42). Entretanto, inconsistências são evidentes quando os trabalhos de atribuição de fontes são comparados. Existem muitas fontes de erro que podem explicar esta inconsistência. A quantidade de análises utilizadas, a quantidade de amostras, período de coleta, e variações nas interpretações dos modelos receptores são as principais suspeitas. Na coletânea de trabalhos referentes à Figura 42, o local de amostragem não variou muito, sendo a maioria dentro do campus central da USP. As amostragens externas ao campus foram realizadas no Faculdade de Medicina da USP, localizada ao lado de uma via movimentada, mas não muito distante do campus central (em relação à extensão total da cidade). Tendo em base os dados dos trabalhos anteriores, espera-se encontrar um protagonismo da fonte veicular, com uma contribuição entre 20% e 70%.

¹³ Mais informações sobre a história da industrialização brasileira e criação da CETESB, no seminário “Escrito na Poeira” do ciclo de palestras USP 60+ (disponível em <https://www.youtube.com/watch?v=Ut-ZAjO58j8>) e leia o livro CETESB 50 anos de história e estórias (CETESB, 2018).

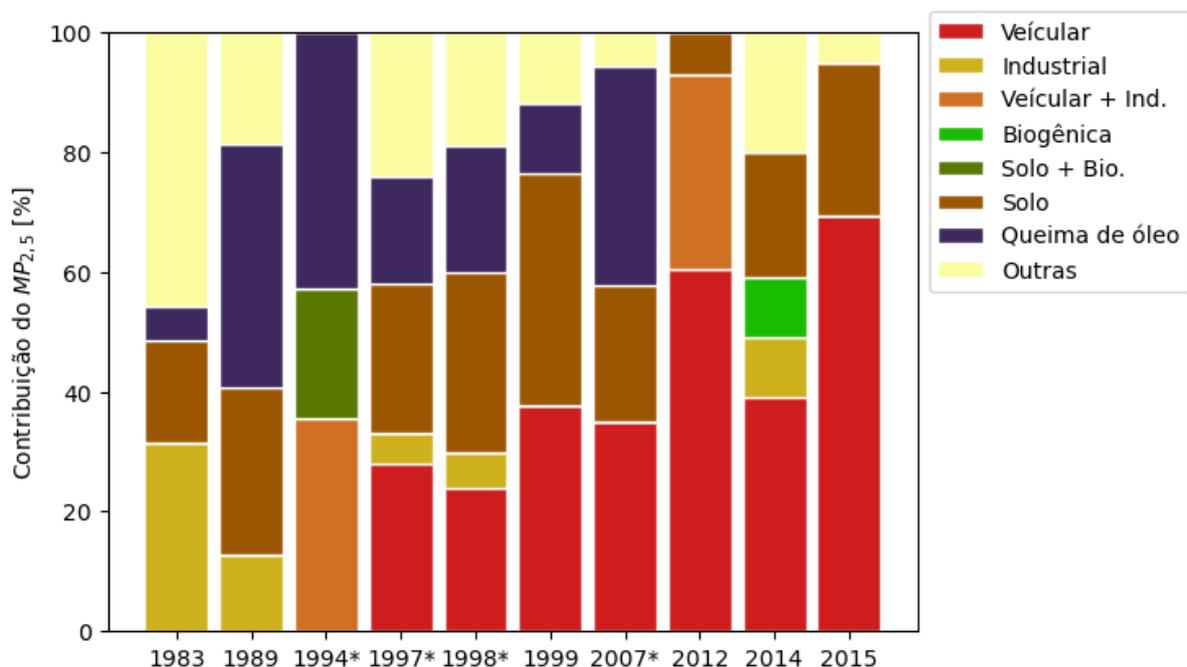


Figura 42 - Principais fontes de emissão do material particulado em São Paulo desde 1983 (em porcentagem) segundo estudos de modelos receptores. Os anos indicados com asteriscos são correspondentes a coletas realizadas fora do campus central da USP, na Faculdade de Medicina da USP. Os dados foram retirados de F. Andrade et al. (1994), Sánchez-Ccoyllo & de Fatima Andrade (2002), Castanho & Artaxo (2001), Oyama & Andrade (2010), Hetem & Andrade (2014) e Emygdio et al. (2018).

4.3 As fontes do MP na Cidade Universitária em 2019

No experimento dos 100 dias, as amostras foram coletadas no Instituto de Química da USP, dentro do campus central, localizado na Cidade Universitária. Utilizamos os dados químicos de 55 das 99 amostras (coletadas utilizando o mesmo fornecedor de filtro) em uma série de análises em busca de uma quantificação de fontes de emissão na área. Note que existe uma variável denominada “Outros” nas análises. Trata-se da subtração da massa dos elementos na massa total do particulado. Na análise de PMF utilizamos o conjunto de 99 amostras e a massa do particulado como variável total.

A primeira análise é a correlação relativa (Figura 43). O dendrograma da análise é calculado juntando-se o par de elementos com maior correlação, então juntando-os em uma nova variável que corresponde à massa dos elementos somada. Realizamos esse processo até ter a soma total dos elementos analisados nas amostras. Nesta análise também foi aplicado os métodos de estimativa de tamanho do espaço latente VEE e MAP. O VEE apontou 4 dimensões e o MAP 7.

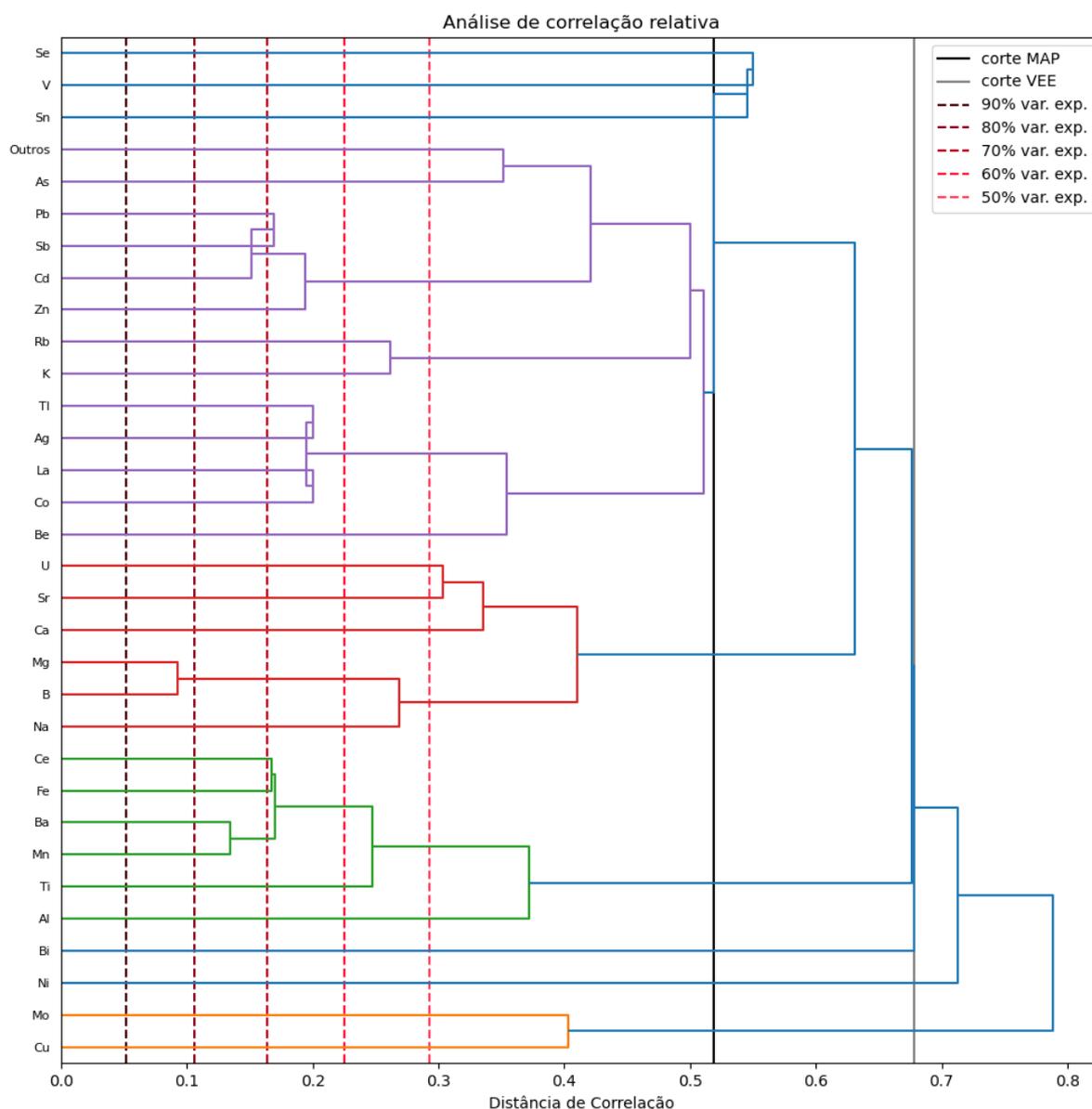


Figura 43 - Análise de correlação relativa. Os cortes no dendrograma se referem ao número de dimensões latentes calculados pelos métodos *Minimum Average Partial* (MAP, linha preta) e a variância explicada escalada (VEE, linha cinza). Além disso, as linhas tracejadas mostram as distâncias de correlação referentes à variância explicada em porcentagem. O dendrograma é calculado juntando o par de elementos com maior correlação de Pearson, então juntando-os em uma nova variável que corresponde à massa dos elementos somada. Realizamos esse processo até ter a soma total dos elementos analisados nas amostras.

A análise de correlação relativa mostra que existem correlações fortes entre Ce, Fe, Ba, Mn, Ti, Al que, como visto no Experimento dos Túneis, sendo um perfil similar a emissões de abrasão de freios por LDVs. Esta interpretação é suportada pelo Fe, Ba e Ti estarem majoritariamente atribuídos à emissão não-ressuspensão (Figura 24), enquanto na matriz de correlações do Experimento dos Túneis (Figura 26), todos os elementos em questão ou pertencem ao cluster de freios ou estão tanto em freios quanto no cluster de desgaste de pneus. O grupo formado por Pb, Sb, Cd, e Zn tem um perfil similar às emissões de diesel, com todos os elementos presentes no cluster encontrado no Experimento dos Túneis (com exceção do Zn, porém este tem alta

correlação com Pb). Este grupo se une ao par As-Outros, o que pode ser explicado pelas altas emissões de precursores de partículas secundárias por HDVs, que no caso do nosso conjunto de dados, seriam parte significativa do “Outros” (Pereira et al., 2017). Este macro grupo pode ser atribuído então à frota de HDVs. Ele se junta ao par K-Rb, que é característico de emissões por queima de biomassa, e tem similaridade química com as emissões por desgaste de pneus. O grupo Tl, Ag, La, Co e Be também pode ser correspondente com emissões de desgaste de pneus, como visto no Experimento dos Túneis, e este grupo se junta com o de HDVs + queima de biomassa.

Outro grupo formado na análise de correlação relativa foi o de Mg, B, Na, Ca, Sr e U. Este grupo pode ser interpretado como sendo uma fonte relacionada com construção ou obras de manutenção pela existência dos compostos em cimentos e na fibra de vidro. Ela também pode ser atribuída a ressuspensão da poeira de solo no caso da existência de vias de cimento Portland como no interior dos túneis. No entanto, não encontramos vias com pavimentação de cimento ao redor do campus, porém existem possíveis estoques de cimento à norte do campus, como a Associação Brasileira de Cimento Portland, e galpões da Votorantim Cimentos.

A análise agrupou também o par Cu-Mo, utilizado em ligas metálicas presentes no motor de veículos. No Experimento dos Túneis sugerimos o uso do Cu como traçador de uso de etanol, principalmente se associado com Fe, Ni e Cd. Porém há uma associação mais intensa do Cd com as emissões de queima de diesel, o que é esperado uma vez que os HDVs emitem Cd uma ordem de grandeza a mais do que os LDVs (Figura 22). Quanto ao Fe, ele é presente em muitas fontes além da exaustão veicular, então sua união com o grupo Cu-Mo é mais tardia. Com estas considerações, pode-se então definir a fonte de Cu-Mo como LDVs movidos a álcool, metalúrgicas ou processos mais específicos que desgastam metais como construção e manutenção de prédios.

Nosso primeiro modelo receptor aplicado nas análises químicas é o PCA. A escolha de número de componentes não altera o resultado das primeiras componentes antes da rotação, pois o corte é realizado após o cálculo que utiliza o número máximo de componentes disponíveis na matriz inicial. Após rotação varimax, a variância é redistribuída no espaço latente, criando as diferenças entre o modelo mais restrito (4 componentes) e o mais lato (7 componentes). Todavia, o efeito da escolha do tamanho do espaço latente não é tão intenso quanto nos demais modelos, especialmente no NNMF e no PMF.

PCA - Análise de Componentes Principais
rotação varimax

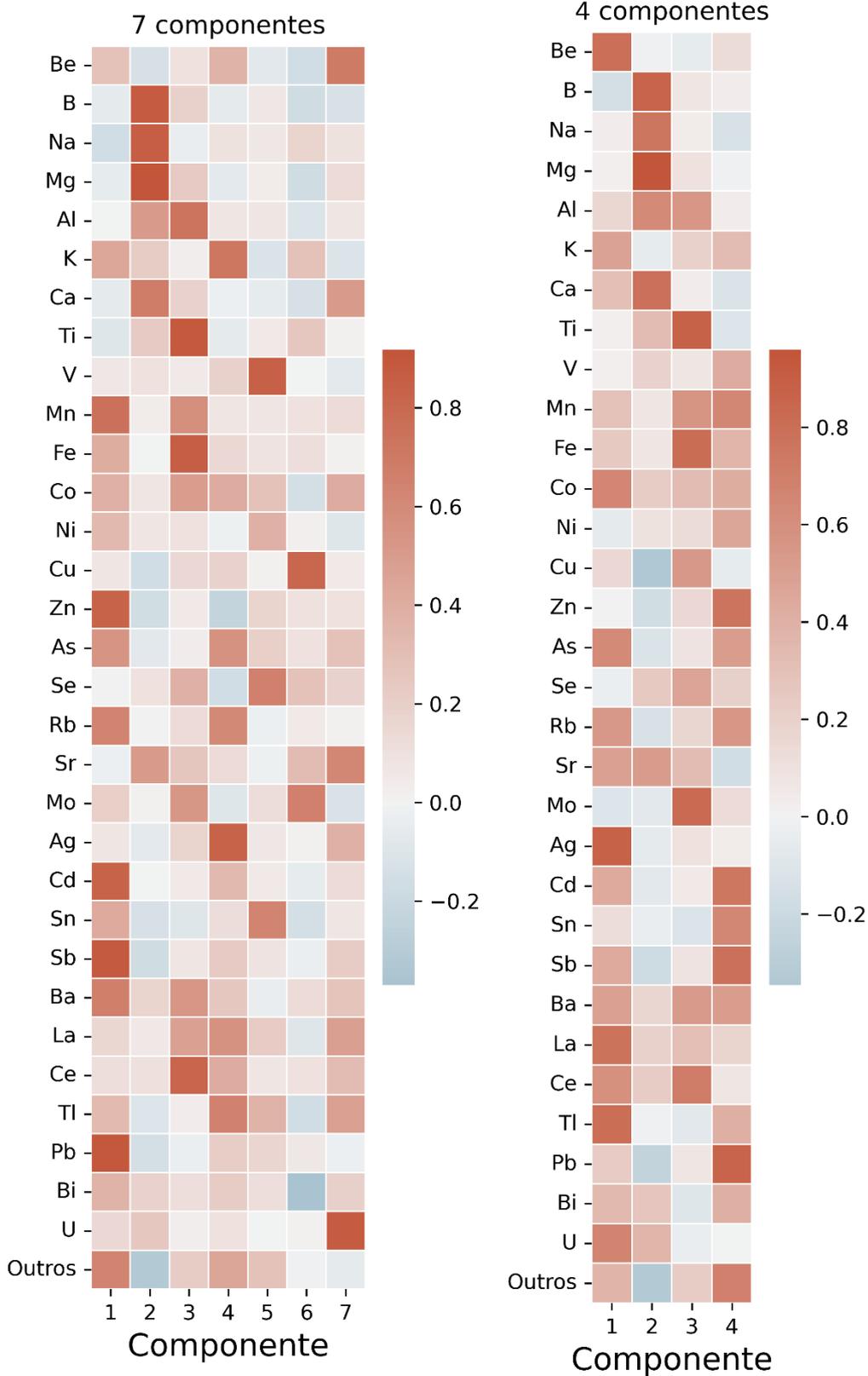


Figura 44 - Análise de componentes principais (PCA) dos dados químicos do Experimento dos 100 dias, calculados para 7 (definido pelo MAP) e 4 (definido pelo VEE) componentes. A PCA utilizou a rotação varimax e os dados foram normalizados antes do cálculo.

A primeira componente do modelo lato apresenta pesos altos em Pb, Sb, Cd e Zn, com Rb, Mn, K, Ba, As, Fe e Co como elementos minoritários, e pesos menores em outros elementos. Isto caracteriza a fonte como a frota de HDVs, tal qual discutido na análise de correlações relativas. Nota-se que o par K-Rb está presente, provavelmente na fração da variância correspondente à fonte de desgaste de pneus, porém outra parte da variância do par se encontra na componente 4, juntamente com Ag, As e Tl. A presença do par nesta componente indica ao mesmo tempo que não há muitos elementos característicos de emissões veiculares indica que a componente pode ser atribuída à queima de biomassa. Porém, o alto peso na Ag pode indicar outra fonte correlacionada não identificada.

A segunda componente apresenta pesos altos em Na, Mg, B, Ca, Al, Be e Sr podendo ser uma fonte de cimento (presente tanto em construções quando em certos pavimentos de vias), ou de ressuspensão de poeira do solo como discutido na análise de correlações relativas. A terceira componente apresenta pesos altos para Ti, Fe e Ce, com pesos menores para Mn, Al, Mo, Ba, La, Co, Li, Se e Sr. Este perfil se assemelha com desgaste de freios, como mencionado na análise de correlação relativa.

A quinta componente apresenta V, Sn e Se como principais elementos. Sn e Se são utilizados na produção de vidro, porém V não tem um uso claro neste tipo de produção, sendo seu uso mais comum em ligas metálicas de alta dureza ou resistência como em ferramentas ou brocas. Sn é utilizado também em soldas de materiais eletrônicos. Não conseguimos identificar uma fonte conclusiva para esta componente, podendo representar um background industrial ou uma fonte não conhecida.

A sexta componente apresenta o par Cu-Mo, que, como visto na discussão da análise de correlações relativas, pode ser interpretado como emissões de exaustão da frota de LDVs usuárias de álcool combustível. Isto é suportado pela presença do K como elemento minoritário. A sétima componente apresenta U, Be, Sr, com Ca, La e Tl minoritários. A interpretação desta componente está em aberto.

Já o modelo restrito apresenta correspondências entre suas componentes e as do modelo lato. A primeira componente do modelo restrito apresenta alta similaridade com a quarta componente do lato, as segunda e terceira componentes do restrito são similares as segunda e terceira do lado respectivamente, e a quarta do restrito é similar a primeira do lato. A similaridade faz com que a interpretação também seja a mesma.

O segundo modelo receptor é a FA (localizado no APÊNDICE A). Ela difere da PCA por adequar o espaço vetorial do dado ao número de dimensões latentes propostas, então há sutis diferenças nas análises utilizando 9 (MAP) e 4 (VEE) fatores. Entre outras diferenças, a FA apresenta fatores que apontam no sentido oposto à massa,

com pesos negativos. O sentido dos fatores pouco importa uma vez que eles são ortogonais (desde que sejam coerentes). Além do sentido, alguns pesos mudaram, porém, para o caso do Experimento dos 100 dias, isto não afetou muito o perfil de pesos dos quatro primeiros fatores. Além disto, houve uma correspondência de fatores entre a FA e a PCA, o que indica certa estabilidade na estrutura do espaço latente. Como os fatores se repetem (não na mesma ordem) não iremos entrar em detalhes sobre eles por não trazerem informações novas.

O terceiro modelo receptor é a NNMF (Figura 45), modelo mais próximo do PMF. Tal qual a FA, ela leva em consideração o número de dimensões do espaço latente dado à priori, logo existem muitas diferenças entre o uso de 7 e 4 fatores. Além disto, seus pesos tendem a ser sempre positivos por princípio teórico, criando uma correspondência com o funcionamento da soma de massas esperado no material particulado. Por conta destes aspectos, a NNMF difere mais entre modelos quando mudamos o tamanho do espaço latente, quando comparada com a FA.

NNMF - Análise de Fatoração
de Matriz Não-Negativa
Inicialização NNDSVD

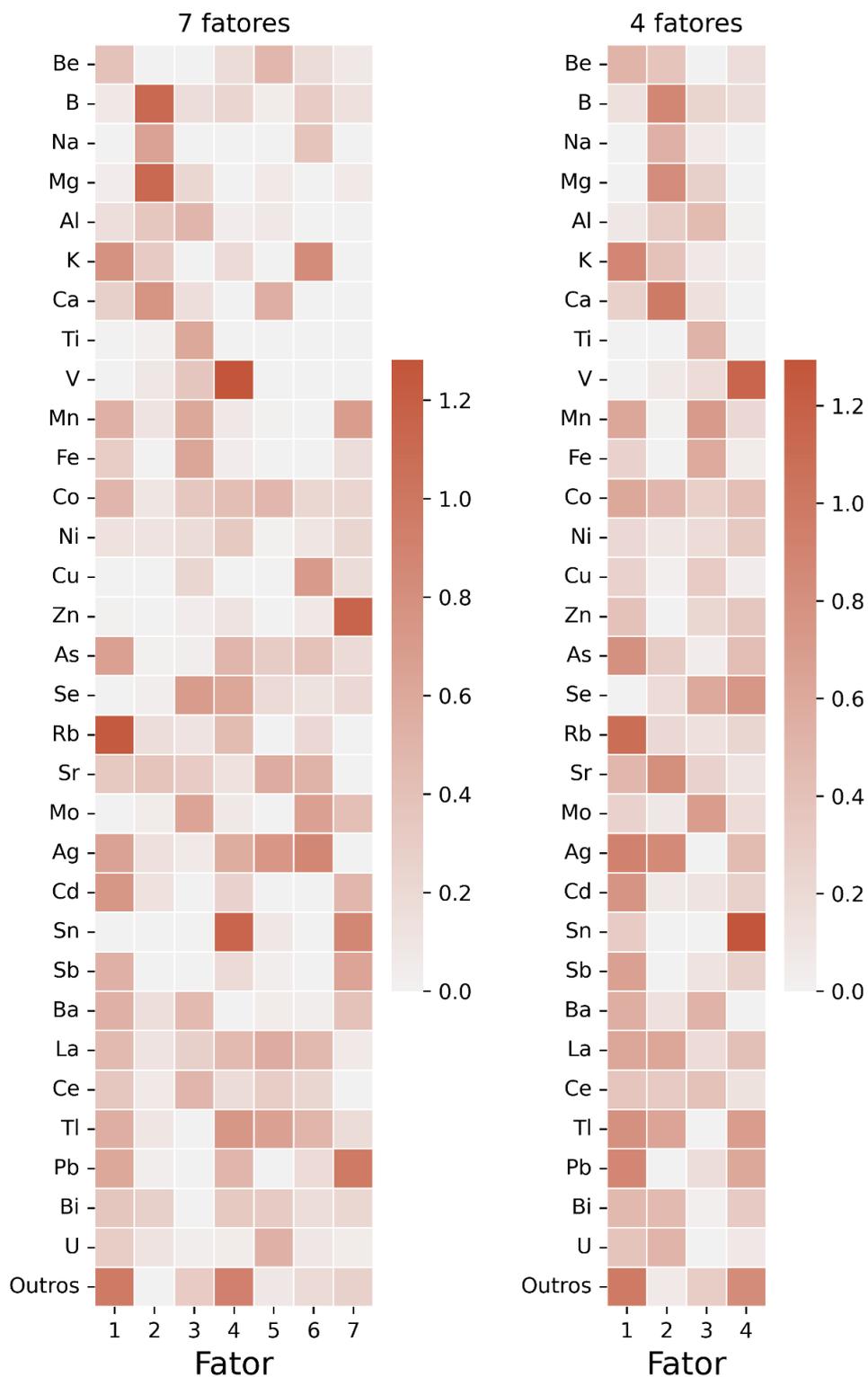


Figura 45 - Análise de fatoração de matriz não-negativa (NNMF) dos dados químicos do Experimento dos 100 dias, calculados para 7 (definido pelo MAP) e 4 (definido pelo VEE) componentes. A NNMF utilizou a inicialização NNDSVD e, diferentemente da PCA e FA, os dados são normalizados entre 0 e 1 antes do cálculo.

A primeira observação que podemos fazer a respeito dos modelos é que o modelo com maior espaço latente (lato) apresenta fatores mais esparsos do que o modelo com menos (restrito). No entanto, há uma coincidência na estrutura relativa deles, como se os fatores do modelo restrito fossem derivados da soma dos fatores do modelo maior. Isto pode ser interpretado de forma semelhante a análise de correlação relativa, onde grupos correlatos se somam. No entanto o funcionamento da NNMF permite agrupamentos parciais das variâncias, o que torna o resultado teoricamente mais robusto. Isto fica claro no segundo fator do modelo restrito, que claramente corresponde à soma dos segundo e quinto fatores do modelo lato.

O modelo lato apresenta 7 fatores, sendo o primeiro caracterizado por Rb, “Outros”, K, Cd, Ag (majoritariamente), Mn, Co, Sb, Ba, La, Tl e Pb (minoritariamente). Este perfil é semelhante ao desgaste de pneus combinado com outras fontes veiculares, provavelmente LDVs. O segundo fator é caracterizado por Mg, B, Na, Ca (maj.), Al, K, Sr e Bi (min.). Ele é similar ao perfil de construção civil e manutenção que foi identificado nas análises anteriores. O terceiro fator caracterizado por Se, Mo, Ti, Mn, Fe (maj.), Ba, Ce, Al, La, Sr e Co (min.) se assemelha com o desgaste de freios. O quarto fator é caracterizado por V, Sn, “Outros” (maj.), Tl, Se, Pb, La, Ag, As, Rb, Co e Ni (min.). Ela é similar à fonte caracterizada por V, Sn e Se nas análises anteriores, porém, agora com um perfil minoritário que se assemelha com emissões de HDVs, reforçando a tese de uma origem industrial, porém ainda inconclusivo.

O quinto fator é representado por Ag, Tl, La, Sr (maj.), Ca, Co, Be, Ce e Bi (min.). Este fator apresenta um perfil sem fonte clara. O sexto fator é representado por Ag, K, Cu, Mo (maj.), Sr, La, Tl e As (min.). Este fator pode ser derivado do uso de etanol por LDVs, como visto nas discussões do Experimento dos Túneis, especialmente pela presença da liga Cu-Mo presente nos veículos e de K característico de biomassa. Por fim, o sétimo fator é caracterizado por Zn, Sn, Pb, Mn (maj.), Sb, Cd, Ba e Mo (min.). Este fator está claramente associado a emissões de escape por HDVs, com possivelmente um pouco de desgaste de freios.

Quanto ao modelo restrito, vemos uma correspondência do primeiro fator com o primeiro fator do modelo lato, somado ao sexto e sétimo fator, formando um fator de frota veicular geral que junta tanto LDVs, quanto HDVs. Isto inclusive suporta a interpretação dos fatores veiculares do modelo lato. O segundo fator do modelo restrito corresponde ao segundo e quinto fator do modelo lato somados. Isto pode sugerir que a fonte não identificada tem alguma ligação causal com a fonte de construção civil e manutenção. Mas obviamente esta é apenas uma sugestão por correlação não implicar em causalidade. O terceiro fator do modelo restrito apresenta alta similaridade com o terceiro fator do modelo lato, que foi atribuído ao desgaste de freios. O quarto fator do modelo restrito apresenta perfil semelhante ao quarto fator do modelo lato, com apenas uma leve contribuição de K como diferencial, que contribui para tese de uma fonte industrial com leves assinaturas de HDVs.

Por fim, o último modelo receptor é o PMF, o mais utilizado atualmente. O PMF, além de ser um modelo receptor, apresenta ferramentas de seleção de dados, análises de robustez entre outros recursos mencionados nos métodos deste trabalho. Seu uso requer inúmeras iterações antes de obter um resultado adequado, portanto, um relatório com as configurações finais do processo se encontra no APÊNDICE A.

Uma descrição resumida dos passos tomados para se obter o modelo de PMF final é: (i) Sinalizar todas as variáveis com razão sinal-ruído abaixo de 5 como fracas (com adição da variável total de $MP_{2,5}$), (ii) adicionar 1% de erro no modelo, (iii) modelar 20 tentativas com o maior número de fatores indicado pelos métodos de corte (no caso 7 pelo MAP), (iv) conferir se todas as 20 tentativas convergiram, caso contrário há problemas no dado ou o erro de modelo está baixo demais, (v) conferir a normalidade de todos os resíduos do melhor modelo e a estabilidade do mapeamento do bootstrap (nenhum fator pode ter menos de 75% de fatores corretamente mapeados), (vi) conferir os demais métodos de estimativa de erro e (vii) explorar o espaço rotacional com o F_{peak} , e limitar o modelo caso necessário.

O passo com maior número de iterações durante o uso do PMF é o quinto, pois uma vez que se resolve um modelo estável, os demais passos tendem a não apresentar problemas. O caminho para se adquirir um modelo estável é uma parte chave do PMF que inegavelmente introduz um viés do operador. Trata-se de uma limpeza de dados estratégica, onde tenta-se remover amostras ou dimensões (variáveis) que possam estar criando pontos de sela no espaço de erro da função Q, ou seja, remover outliers, variáveis redundantes, ou pontos problemáticos. No caso deste trabalho optamos por utilizar uma abordagem que parte das métricas do modelo. Antes de qualquer mudança, abaixamos o número de fatores até o mínimo indicado pelos métodos de corte (no caso 4 pelo VEE). Caso não obtivéssemos sucesso, observaríamos qual fator apresentou problemas (no caso o referente ao uso de etanol), em qual fator este se mapeava no bootstrap e no G-space (no caso, para o fator veicular leve geral, o que tem sentido por serem altamente correlacionados), e analisaríamos a qualidade da modelagem das variáveis características de ambos os fatores. Após cada intervenção pontual recalculamos os modelos para o maior número de fatores e repetimos o processo até encontrar uma solução estável.

Para alcançar boas métricas nos diagnósticos, a razão entre número de amostras e número de variáveis precisa ser alto. Isto fez com que as tentativas de modelagem com 55 amostras não obtivessem sucesso. Logo, optamos por modelar o conjunto das 99 amostras, sob o risco de obter um fator não interpretável como fonte, que captasse a variância gerada pela troca de marca do filtro. No final deste processo adquirimos uma solução de 6 fatores para o modelo. Este modelo apresentou resultados adequados no bootstrap e no displacement, porém não obteve bom resultado no BS-DISP, que foi realizado no Cu e Rb. Isto provavelmente se deve à semelhança entre as emissões da frota de LDVs usuária de etanol com o restante da

frota, e do desgaste de pneus com a fonte de HDVs e a fonte de queima de biomassa. Este problema já era esperado, e ele motivou a escolha do Cu e Rb para a análise. Os resultados referentes aos diagnósticos encontram-se no APÊNDICE A. Aqui iremos nos focar nos resultados principais dos modelos.

O modelo lato apresenta 6 fatores (Figura 46), sendo o primeiro caracterizado por Na, Mg, Al, K (maj.), Ni, Mn, Be e Sr (min.). É importante notar que este fator é intermitente no período (Figura 47), caindo exatamente no dia da troca de marca dos filtros. Portanto é seguro interpretar que este fator corresponde à troca de filtros e não deve ser interpretado como fonte. Isto implica no modelo lato conter apenas 5 fatores interpretáveis na prática.

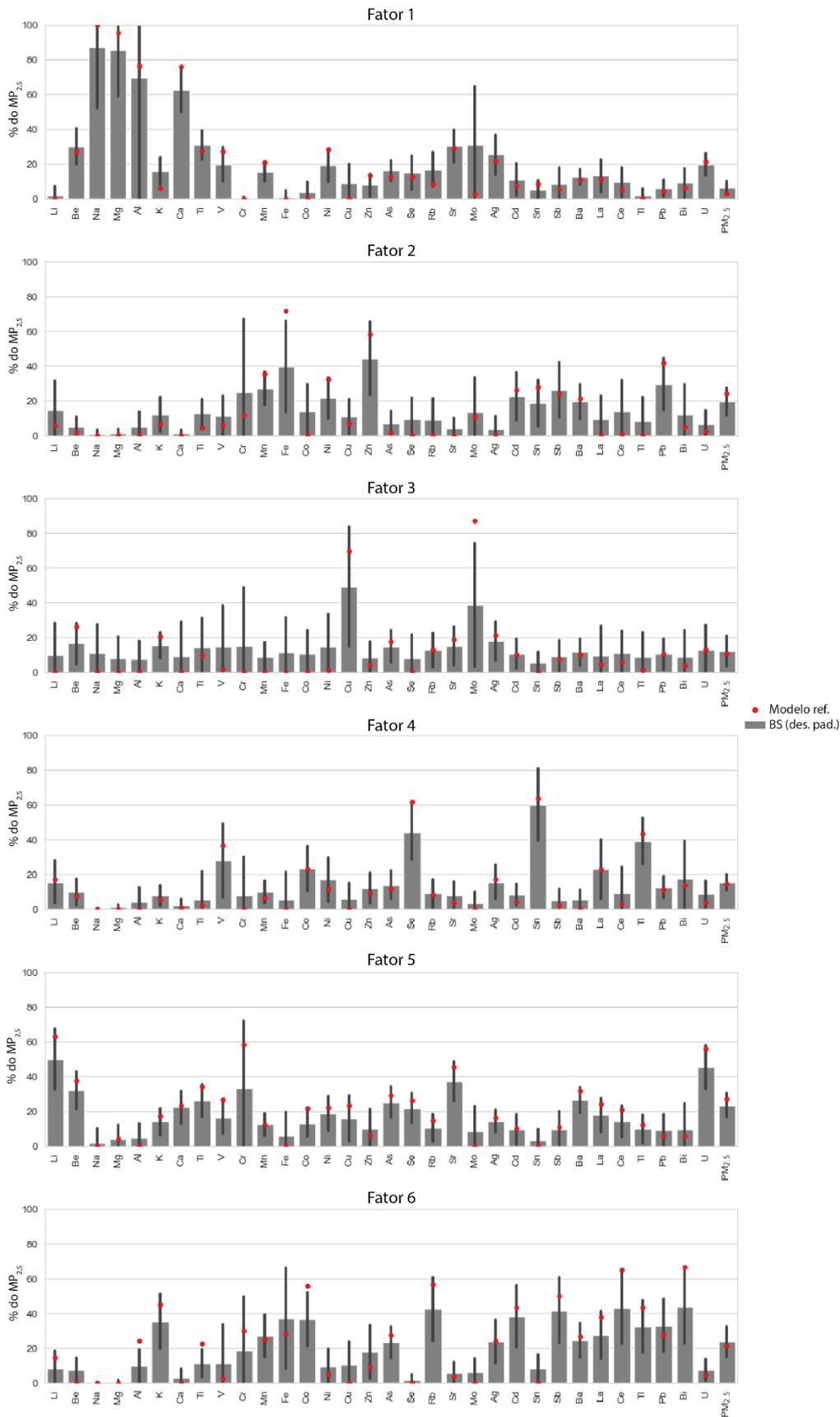


Figura 46 - Perfil químico dos fatores calculados pelo modelo do PMF. O perfil químico é apresentado em porcentagem relativa. Pontos vermelhos representam o modelo de referência adquirido nas primeiras 20 rodadas. As barras cinzas apresentam a média de 100 bootstraps calculados com base no modelo, com o desvio padrão apresentado pela linha preta.

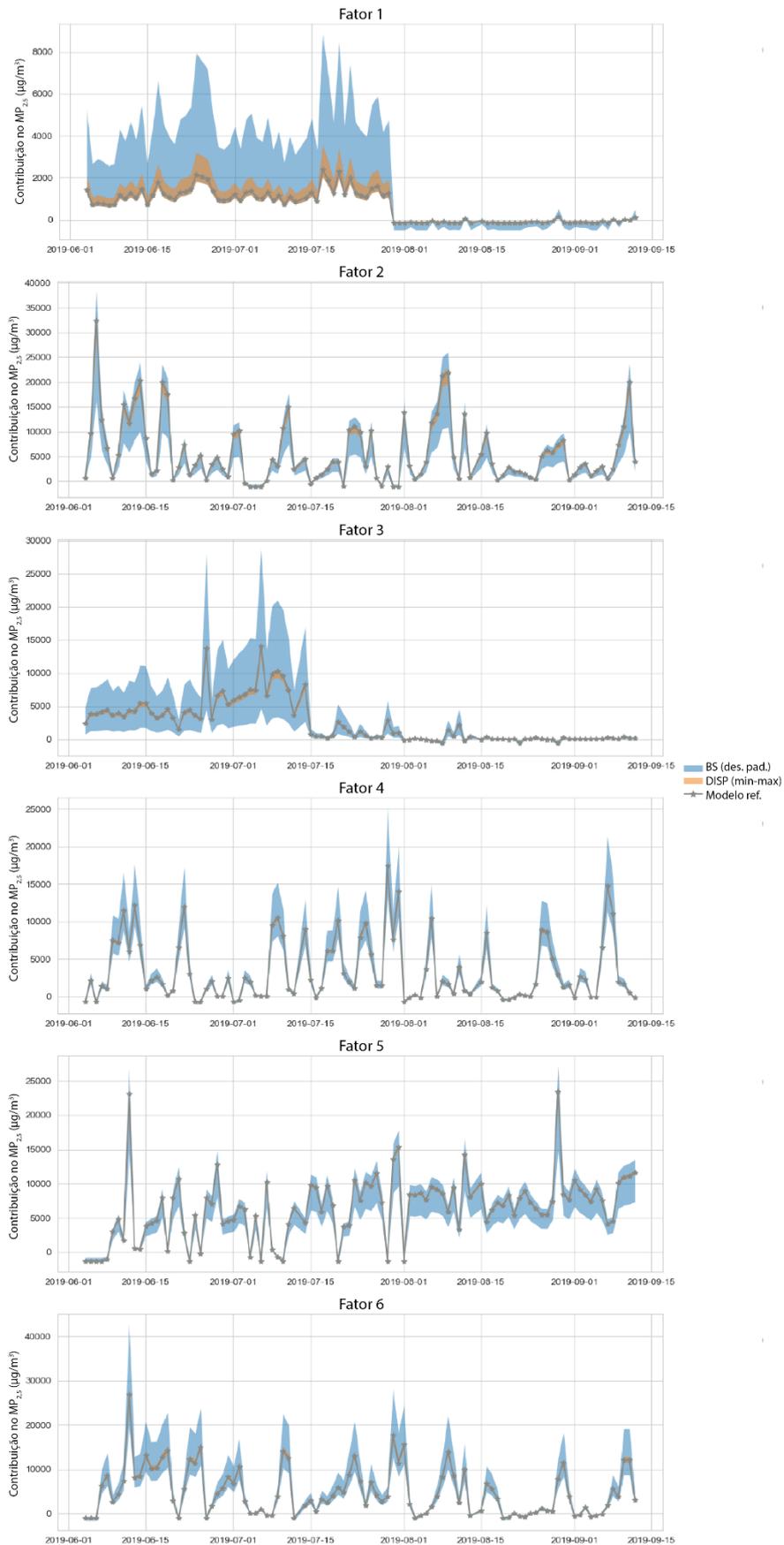


Figura 47 - Perfil temporal dos fatores calculados pelo modelo do PMF. O perfil do modelo de referência está representado pela linha cinza, enquanto o desvio padrão dos 100 bootstraps encontra-se em azul e a faixa de alterações do displacement se encontra em laranja.

O segundo fator é caracterizado por Fe, Zn (maj.), Pb, Mn, Ni, Sn, Cd, Sb e Ba. Este perfil é compatível com o desgaste de freios, especialmente de HDVs como sugere a presença de Pb.

O terceiro fator é caracterizado pelo par Cu-Mo, característico da frota de LDVs que utiliza etanol combustível. Este fator foi o que apresentou problemas nos diagnósticos do PMF, o que é esperado uma vez que há uma similaridade forte entre ele e outros fatores relacionados à frota veicular. Um ponto de suporte para esta interpretação é a razão entre o preço do etanol e da gasolina (Figura 48). O uso do etanol só é vantajoso se seu valor de compra for menor do que 70% do valor da gasolina. Percebe-se que a média móvel de uma semana da razão entre os valores de venda dos combustíveis muda de um período em que o uso de etanol é vantajoso para um período de uso de gasolina no mesmo dia em que há a queda abrupta no fator 3. O quarto fator apresenta alta contribuição percentual de Sn, Se, Tl, V, La e Co. Este fator é compatível com as fontes de Sn, Se e V anteriores, podendo ser proveniente de fontes industriais, porém esta interpretação é inconclusiva.

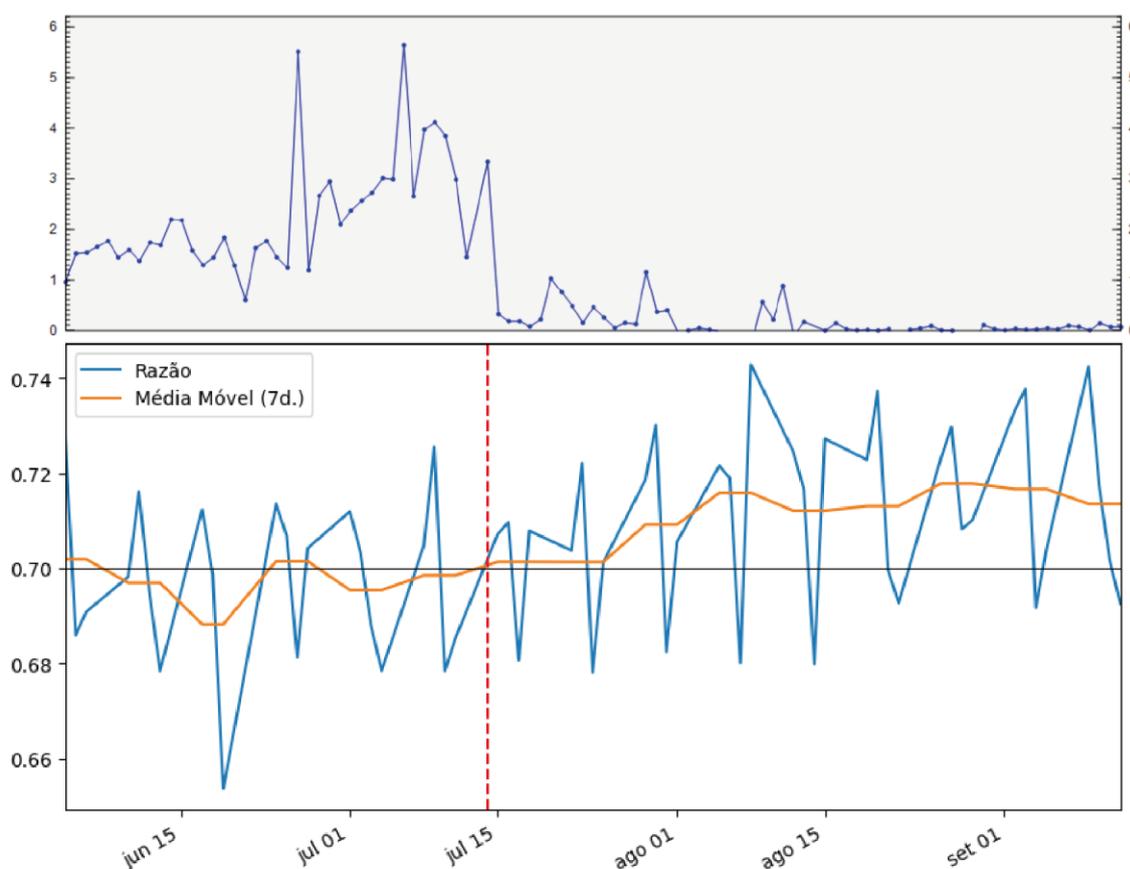


Figura 48 - Comparação entre a contribuição do terceiro fator do PMF lato (acima) com a razão entre preços de etanol e gasolina (linha azul, abaixo) na cidade de São Paulo. O etanol é preferencialmente utilizado quando seu valor está abaixo de 70% do preço da gasolina (linha preta). O momento da queda o terceiro fator está indicado pela linha vermelha tracejada. Tal momento coincide com o cruzamento da média móvel centrada de sete dias (linha laranja) no limiar de 70%. Fonte dos dados de preço de vendas de combustíveis: Associação Nacional do Petróleo.

O quinto fator apresenta um perfil mais variado do que os anteriores, com porcentagens relativas entre 20% e 30% para muitos elementos, com picos em Li, Cr, U, Sr e quase 30% da massa total do particulado (fator majoritário da massa). Percebe-se uma proporção alta dos elementos característicos emissões por freios e pneus, porém não há uma alta presença de Pb. O sexto fator também apresenta um perfil variado e alta porcentagem da massa total do particulado. Porém, ele apresenta uma proporção alta de Pb, K e Rb. Levando isto em consideração, pode-se interpretar o quinto fator como a frota de LDVs no geral, junto com outras fontes de variância associada, e o sexto fator como a frota de HDVs junto com a queima de biomassa e ressuspensão de poeira do solo.

Nos últimos dois fatores fica claro um dos maiores problemas quanto a identificação de fontes na cidade. As fontes veiculares se apresentam com um perfil químico muito complexo, com a presença de muitos elementos, e uma proporção similar entre eles. Isto pode estar associado à complexidade das emissões dos veículos, porém deve se considerar que a variação temporal das fontes veiculares são proxies da atividade urbana. Logo, todas as fontes correlacionadas com a atividade urbana acabam se juntando aos veículos. Isto mascara fontes minoritárias e prejudica a investigação de fontes de emissão de MP. No caso do experimento, a fonte de LDVs movidos à etanol foi diferenciada dos demais devido a uma forte mudança no uso do combustível durante o período, porém esta fonte não poderia ter sido caracterizada em uma coleta que abrangesse um período em que o uso de apenas um dos combustíveis fosse vantajoso. Outro ponto importante a se considerar é o aspecto semi-qualitativo do método. É inegável a existência de um viés¹⁴ para interpretação de fontes como veiculares, tanto pelo experimento que antecede este (o Experimento dos Túneis), quanto pelo histórico de estudos anteriores que também atribuíram uma contribuição majoritária da fonte veicular.

Existem precauções e processos que podem ser tomados para mitigar vieses de interpretação. Uma primeira sugestão é a interpretação dos resultados por diferentes especialistas, preferencialmente de forma inicialmente independente, com uma reunião de consolidação no final. Para o caso da necessidade de alta confiabilidade, existe o sistema de “*structured expert elicitation*” (Butler et al., 2015; Hemming et al., 2018; Zhang & Thai, 2016) que poderia ser adaptado para a situação¹⁵. Outro processo possível é a comparação estatística dos perfis químicos de fonte encontrados com perfis de fontes inventariados. Porém, o cenário ideal seria conseguirmos distinguir as fontes minoritárias em fatores separados. Para tal seria

¹⁴ Isto não implica que as interpretações sobre as fontes veiculares são infundadas. Pelo contrário, é bem claro a predominância da poluição veicular na cidade. Porém, outras fontes minoritárias relacionadas à atividade urbana podem não estar sendo consideradas nas interpretações tanto deste estudo quanto de estudos anteriores.

¹⁵ Uma comparação de interpretações de resultados a partir do mesmo modelo de PMF por diferentes especialistas seria um bom tema para pesquisa futura. Outro tema relacionado poderia ser a adaptação do structured expert elicitation para atribuição de fontes.

necessário novas variáveis cuja variância fosse predominantemente associada às fontes minoritárias, e pouco associadas à fonte veicular.

Sobre a comparação estatística dos perfis químicos com inventários de fontes, o Joint Research Centre (JRC) disponibiliza online uma ferramenta (DeltaSA; Belis et al., 2015) que realiza este trabalho, calculando a similaridade dos perfis encontrados com os bancos de dados SPECIATE (Hsu et al., 2014) e SPECIEUROPE (Pernigotti et al., 2016), utilizando duas distâncias estatísticas, a distância de Pearson (DP, o complementar da correlação) e a distância de identidade padronizada (DIP; Belis et al., 2015). A DIP é uma métrica de distância estatística que calcula a média das razões entre a diferença entre o perfil alvo e o perfil do inventário e incerteza total do perfil inventário, para todos os elementos. Quando ela é menor do que 1, ela indica que as discrepâncias entre o perfil alvo e os inventários estão dentro da incerteza esperada, i. e. o perfil é compatível com a fonte do inventário. O resultado obtido no DeltaSA é uma tabela de candidatos a fonte, ordenada pelo aumento da soma quadrática das distâncias estatísticas (Tabela 3).

Tabela 3 - Candidatos de fontes para o Experimento dos 100 Dias. Candidatos calculados pelo DeltaSA do JRC, utilizando os perfis calculados com o PMF. A tabela contém, para cada fator, o nome da fonte candidata, a distância de Pearson (DP), o intervalo de confiança de 95% da DP (IC-DP), a distância de identidade padronizada (DIP), o intervalo de confiança de 95% do DIP (CI-DIP), o número de fontes existentes nos inventários utilizadas na análise (# Fontes) e a média do número de elementos utilizados nos cálculos para cada fonte (Média elem.). As fontes candidatas são ordenadas pelo aumento da soma quadrática das distâncias estatísticas. Fontes mais distantes do que a média de todas as fontes dos inventários (TaF) não são apresentadas.

<i>Fator</i>	<i>Fonte</i>	<i>DP</i>	<i>IC-DP</i>	<i>DIP</i>	<i>IC-DIP</i>	<i># Fontes</i>	<i>Média elem.</i>
1	Pavimento	0,80	0,03	1,01	0,02	154	24,18
	Solo	0,79	0,03	1,02	0,01	235	24,72
	Sal de Degelo	0,35	0,39	0,99	0,10	6	20,83
	Tráfego Veicular	0,75	0,03	1,07	0,02	282	24,28
	Usina Elétrica	0,75	0,10	0,99	0,05	32	20,25
	TaF	0,80	1,07	1,07	0,01	1127	20,99
2	Escape Veicular	0,67	0,05	0,97	0,02	126	24,46
	Ferro e Aço	0,35	0,10	1,11	0,05	25	17,84
	Diesel	0,59	0,08	1,01	0,03	49	23,53
	Tráfego Veicular	0,72	0,03	0,99	0,01	282	24,28
	Madeira	0,71	0,03	1,04	0,02	96	23,20
	Pavimento	0,78	0,03	1,01	0,01	154	24,18
TaF	0,76	0,02	1,04	0,01	1127	20,99	
3	Biomassa	0,53	0,04	1,10	0,01	139	22,64
	Madeira	0,54	0,05	1,08	0,02	96	23,20
	Lixo	0,82	0,05	1,12	0,01	207	12,41
	TaF	0,91	0,02	1,09	0,01	1127	20,99
4	Biomassa	0,26	0,05	1,06	0,02	139	22,64
	Madeira	0,28	0,07	1,07	0,02	96	23,20
	Incinerador	0,64	0,09	1,02	0,04	83	12,19
	Cimento	0,66	0,11	0,99	0,04	43	16,56
	Escape Veicular	0,74	0,05	1,05	0,02	136	24,46

	TaF	0,78	0,02	1,07	0,01	1127	20,99
5	Pavimento	0,50	0,05	0,94	0,01	154	24,18
	Cerâmica	0,43	0,19	0,83	0,07	13	25,00
	Cimento	0,45	0,12	0,91	0,04	43	16,56
	Solo	0,54	0,04	0,93	0,01	235	24,72
	Cinzas	0,40	0,16	0,96	0,04	21	24,24
	Fertilizante	0,45	0,20	0,88	0,06	11	22,45
	Tráfego Veicular	0,59	0,04	0,98	0,01	282	24,28
	TaF	0,67	0,02	0,98	0,01	1127	20,99
6	Biomassa	0,22	0,05	1,05	0,02	139	22,64
	Madeira	0,22	0,06	1,05	0,03	96	23,20
	Cerâmica	0,70	0,12	0,93	0,03	13	25,00
	TaF	0,72	0,02	1,02	0,01	1127	20,99

O primeiro fator apresenta DPs grandes (com exceção do Sal de Degelo que não é utilizado em São Paulo) e DIPs próximas de 1. Isto é compatível com a interpretação do primeiro fator ser proveniente da troca de marca dos filtros utilizados no experimento. O segundo fator tem fontes veiculares como seus candidatos mais similares, além do Ferro e Aço, que apresenta alta similaridade segundo sua DP, porém está fora do intervalo de incerteza das fontes do inventário. Isto suporta a interpretação de uma fonte referente à desgaste de freios. O terceiro fator apresenta uma forte compatibilidade com fontes biogênicas. Considerando a ausência do par K-Rb, a presença do par Cu-Mo e o baixo uso de biocombustíveis na Europa e Estados Unidos (localidades dos inventários), o resultado do DeltaSA suporta a interpretação de escape da frota de LDVs usuária de etanol.

A interpretação do quarto fator se mostrou inconclusiva apenas considerando o resultado do PMF. Os candidatos calculados pelo DeltaSA indicam uma compatibilidade forte com fonte de queima de biomassa, porém o par K-Rb não tem uma presença forte no perfil. Isto implica na possibilidade da existência de uma fonte biogênica que não apresenta o par K-Rb, talvez por causa de algum processo que retire o K e Rb. No entanto nenhuma fonte relacionada com biomassa com pouco K foi encontrada no SPECIATE, nem fontes ricas em Se, V e Sn com pouco K.

O quinto fator apresenta compatibilidade com diversas fontes, o que é evidenciado pela proximidade do perfil com a média de todas as fontes. Isto é compatível com a interpretação do fator ser proveniente de emissões de LDVs juntamente com a atividade urbana, mas este resultado sugere que a emissão dos LDVs em questão seja sua contribuição na ressuspensão de poeira do solo e desgaste de pavimentos. O sexto fator apresenta uma forte compatibilidade com fontes biogênicas, além de apresentar o par K-Rb, o que concorda com a interpretação de queima de biomassa e desgaste de pneus (sustentada pela presença do Pb), porém indica que a queima de biomassa possa ser dominante em relação ao desgaste de pneus no fator.

Apesar do uso do DeltaSA inserir uma camada de validação útil para redução do viés do intérprete, é importante reconhecer a existência de um viés no próprio DeltaSA, pois ele utiliza inventários americanos e europeus, que podem não representar o contexto brasileiro, em especial de São Paulo. Um exemplo claro deste problema é a compatibilidade do primeiro fator com Sal de Degelo. Logo, o cenário mais adequado seria o uso de uma base de dados de inventários locais, que ainda não foi feita para São Paulo. Porém, podemos utilizar os perfis de emissão das frotas de LDVs e HDVs calculados no Experimento dos Túneis. Para tal, calculamos as métricas de distância estatística utilizadas no DeltaSA e produzimos um diagrama de similaridade (Figura 49). Note que o perfil de emissões das frotas não contém todos os elementos analisados no perfil do Experimento dos 100 Dias.

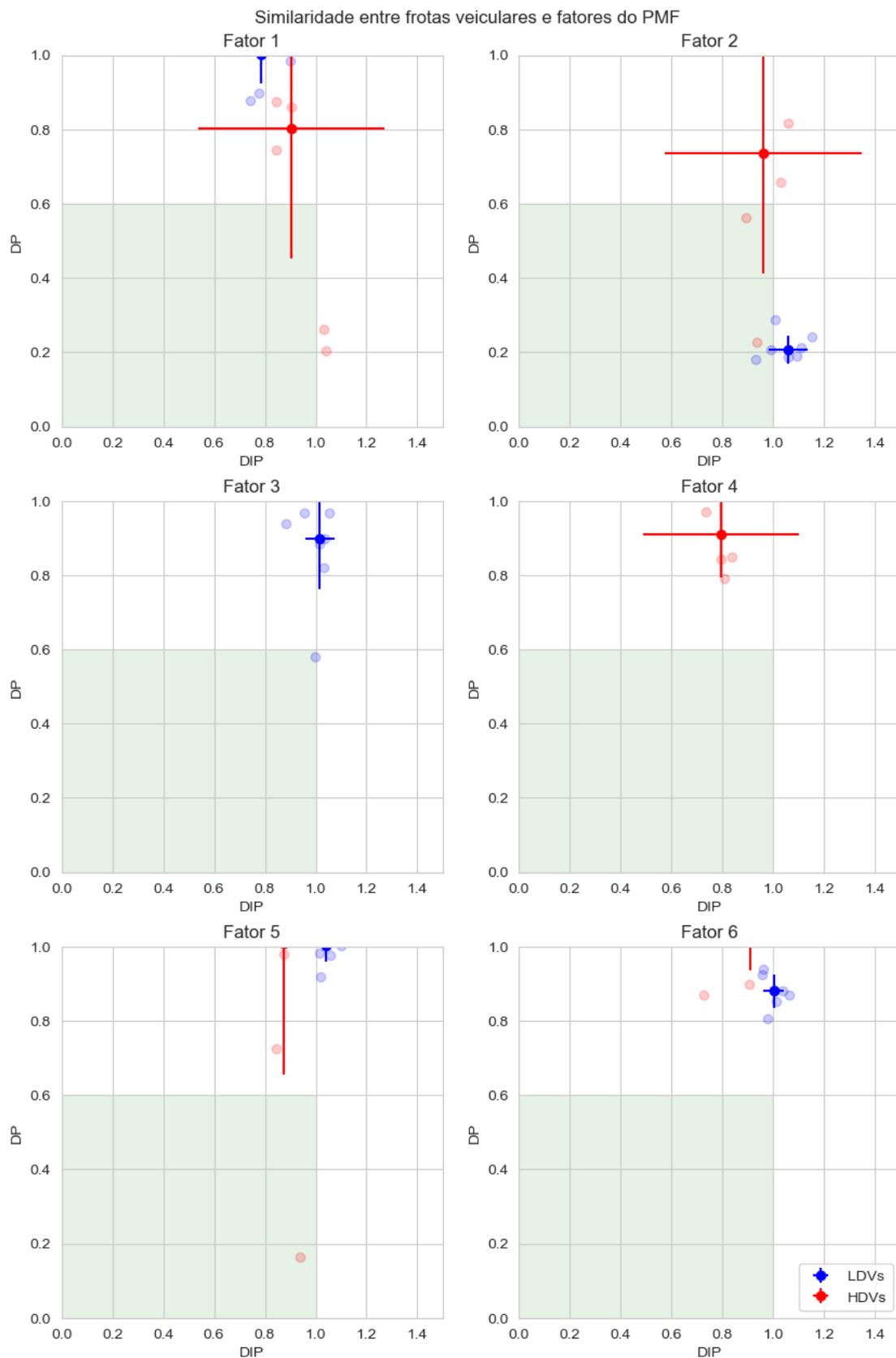


Figura 49 - Diagrama de similaridade entre o perfil químico das frotas de LDVs (azul) e HDVs (vermelho) e o perfil dos fatores calculados pelo PMF. Os pontos transparentes se referem aos perfis de emissão calculados para cada dia válido no Experimento dos Túneis, e os pontos opacos são a mediana das distâncias, com o desvio padrão como barra de erro. A zona verde é correspondente à zona de compatibilidade dos perfis.

O diagrama de similaridade confirma a presença da frota veicular no segundo fator, e adiciona a presença tanto dos HDVs quanto de LDVs. O terceiro fator interpretado como LDVs usuários de etanol apresenta uma alta dissimilaridade com os HDVs e baixa similaridade com LDVs, com exceção de um dia da campanha. Isto pode ser explicado pelo uso de gasolina por parte da frota analisada no Experimento dos Túneis. O quarto fator apresenta uma alta dissimilaridade com a frota de LDVs, e uma dissimilaridade menor (porém ainda incompatível) com a frota de HDVs.

O quinto fator apresenta uma alta dissimilaridade da mediana de ambas as frotas, porém apresenta compatibilidade com a frota de HDVs em um dos dias do Experimento dos Túneis. Tal qual o terceiro fator, isto pode apontar uma influência da frota veicular sobre este fator. Porém, considerando o resultado do DeltaSA, tal influência seria de menor grau comparada à fonte de solo e pavimento. Por fim, o sexto fator apresenta alta dissimilaridade com ambas as frotas, o que implica na predominância da queima de biomassa sobre o desgaste de pneus como fonte deste fator. Entretanto, a alta contribuição do Pb nesta componente sugere uma fonte alternativa à frota de HDVs.

Por fim, considerando a clara distinção entre as duas populações diferentes de partículas magnéticas encontradas no Experimento dos Túneis, modelamos um novo PMF utilizando exatamente os mesmos parâmetros, porém com o Fe dividido em duas frações, denominadas FeA e FeB a respeito das populações magnéticas encontradas. Para tal utilizamos as seguintes equações:

$$ARM_{ratio} = \frac{ARM_{sat} - ARM_A}{ARM_B - ARM_0}$$

$$FeB = Fe * ARM_{ratio}$$

$$FeA = Fe - FeB$$

Onde o ARM_{ratio} é a razão da diferença entre a $ARM_{0.4G}$ medida com campo AF em 1600 mT (ARM_{sat}) e com AF em 170 mT (ARM_A), e a $ARM_{0.4G}$ medida com campo AF em 320 mT (ARM_B) e com AF em 0 mT (ARM_0). Os campos de 170 e 320 mT foram escolhidos por serem as coercividades características da população magnética A e B. O campo AF de 1600 mT é o maior que o equipamento pode produzir de forma segura, considerado como uma aproximação suficiente do campo de saturação da ARM. Esta razão reflete a proporção entre as populações magnéticas encontradas. Utilizamos a massa do Fe como referência de massa para não prejudicar a atribuição de massa do modelo e facilitar a interpretação. Idealmente se incluiria a população de grãos SP ultra finos, porém o VSM, equipamento que proporciona as medidas de relaxação magnética, não foi capaz de distinguir o sinal fraco das amostras em relação ao ruído ambiente.

O modelo novo (denominado modelo químico-magnético, MQM) apresentou um desempenho levemente inferior ao anterior (denominado modelo químico, MQ), com

o quinto fator (relacionado ao uso de etanol) não passando do crivo de ao menos 75 de 100 bootstraps mapeados corretamente (apresentou 72 de 100). O BS-DISP do MQM também apresentou problemas, especialmente no quinto fator, tal qual o MQ.

O perfil dos elementos do MQM apresentou alta similaridade com o MQ (Figura 50). Isto é uma confirmação de uma boa separação de populações do Fe, uma vez que o sinal magnético das populações é diretamente a soma delas¹⁶ e o NMF (modelo base do PMF) parte do mesmo pressuposto de uma perspectiva matemática. No entanto, o modelo não atribuiu a mesma ordem para os fatores, o que não altera a interpretação física do resultado. Portanto, as figuras relativas ao MQM se apresentam fatores na ordem 1-6-5-2-3-4, correspondente aos fatores 1-2-3-4-5-6 do MQ.

¹⁶ Campos magnéticos podem ter interferências complexas pela sua natureza vetorial, porém quando tratamos de uma população de milhares de grãos magnéticos com direção teoricamente aleatorizada, como seria o caso do MP na teoria, podemos considerar que o campo total é diretamente a soma dos campos relativos às populações magnéticas presentes na amostra. Isto é a base do modelo de separação de coercividades (Egli, 2003).

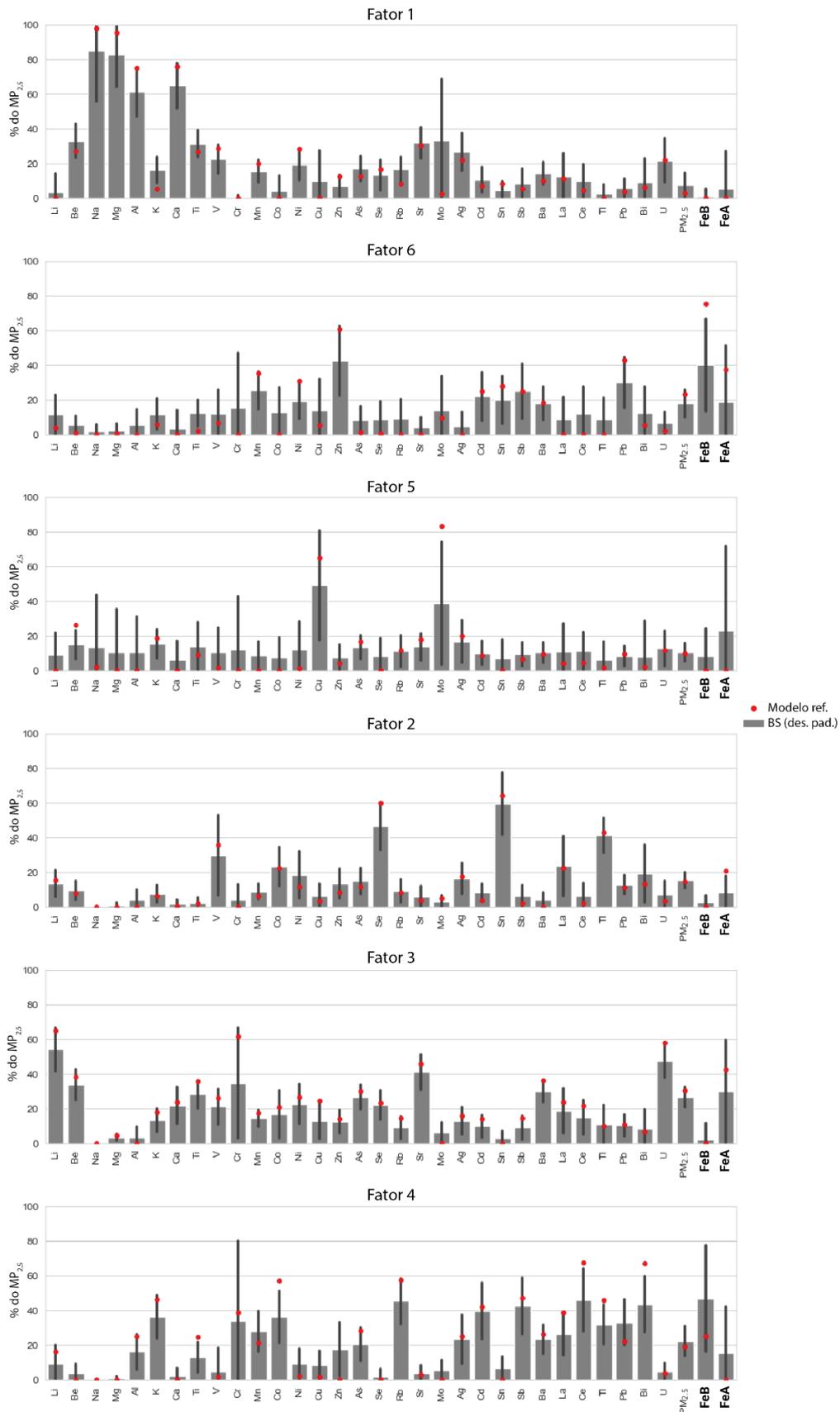


Figura 50 - Perfil químico dos fatores calculados pelo modelo químico-magnético do PMF com separação do Fe em FeA e FeB (em destaque), referentes as populações magnéticas encontradas no Experimento dos Túneis. Ordem dos fatores alterada para refletir os resultados anteriores. Descrição tal qual Figura 46.

O FeB se apresentou majoritariamente nos fatores 4 (equivalente ao 2 do MQ) e 6 (4), relacionados ao desgaste de pneus e freios, o que concorda com a relação da população magnética B e emissões veiculares no Experimento dos Túneis. O FeA se apresentou majoritariamente nos fatores 3 (equivalente ao 5 do MQ), 5 (3), 6 (2) e 4 (6). Sua presença no fator 5, relacionado à frota usuária de etanol, foi nula no modelo base, e no bootstrap apresenta um desvio padrão equivalente à metade da massa do MP_{2,5}, maior do que sua porcentagem da massa estimada, indicando uma má quantificação pelo bootstrap. A presença do FeA nos fatores 4 e 6 é inferior à metade da presença do FeB. A presença do FeA no fator 3 sugere o vínculo da população magnética A à ressuspensão da poeira do solo e desgaste de pavimento.

Juntando todos os modelos e análises, podemos atribuir então as fontes de cada fator e sua quantificação (Tabela 4). A quantificação final é baseada no MQ base, pois a separação das populações magnéticas do MQM não conta com a população de grãos SP, o que pode impactar sua quantificação. Além disto, não houve diferenças maiores do que 3,3% entre os modelos.

Tabela 4 - Principais fontes de MP_{2,5} na Cidade Universitária em São Paulo no segundo semestre de 2018.

<i>Fator</i>	<i>Fonte</i>	<i>% de MP_{2,5}</i>
1	-	2,8
2	Desgaste de freios e frota veicular (LDVs e HDVs)	24,0
3	Escape de veículos movidos à etanol	10,6
4	Indefinido (potencial atividade industrial)	14,4
5	Ressuspensão de poeira do solo, desgaste de pavimento e frota veicular (HDVs)	27,0
6	Queima de biomassa e lixo e desgaste de pneus	21,2

A influência da frota veicular abrange a maior parte das fontes, mesmo que estas não sejam majoritariamente veiculares. Isto acontece por haver veículos envolvidos direta ou indiretamente com as fontes de emissão, como a queima de biomassa estar causalmente com parte do tráfego de caminhões no interior do estado ou a ressuspensão de poeira do solo acontecer tanto por ação do vento quanto pela passagem de veículos. Nesta lógica, podemos interpretar o segundo fator como o deslocamento urbano, e o sexto como emissões de fundo do interior do estado. Ainda em relação ao sexto fator, este pode também estar relacionado à queima de lixo. Esta fonte pode ter a presença de pneus, além de uma pletera de outros compostos não caracterizados em inventários estrangeiros. Ela pode estar presente nos terrenos baldios localizados nas vizinhanças da universidade, especialmente ao noroeste.

Ao realizar um experimento em um longo período, não só melhoramos a caracterização estatística das fontes como obtemos muito mais informação de natureza física, como os transportes de diferentes direções do vento e variações meteorológicas. Isto melhora a representatividade espacial e potencial de

generalização já no desenho do experimento. A presença de uma fonte de fundo regional na análise sugere um potencial de generalização deste resultado para cidade como um todo, sob a lógica de se houvesse uma fonte intensa e distante (porém dentro da cidade) ela também apareceria na análise. No entanto, provavelmente há locais na cidade onde haverá fontes locais fracas o suficiente para não serem detectadas no local de coleta, além de haver alterações nas proporções entre a contribuição das fontes. Outro ponto a se considerar é se não há fontes locais na análise que também não poderiam ser generalizadas para a cidade, como a fonte potencialmente industrial.

Diferentes abordagens poderiam ser feitas para se quantificar a representatividade espacial deste experimento. Uma opção seria realizar um estudo de atribuição de fontes em regiões diferentes da cidade. Porém esta opção é quase inviável com a infraestrutura que temos atualmente se considerarmos 100 dias de coleta em ao menos 4 regiões. Especialmente, o custo deste experimento tanto em insumos quanto em pessoal e tempo de equipamento são proibitivos. Uma alternativa seria o uso de modelagem de dispersão para criar um mapa de concentração de MP considerando as fontes encontradas e informações de suporte relacionadas a elas (e.g. mapa de ruas, atividade veicular, tipo de via, etc.). Todavia, como visto nos artigos referentes ao Experimento dos Túneis, o uso de modelagem numérica enfrenta dificuldades significativas devido à sensibilidade aos erros nas fontes de informação (Pereira, Kamigauti, et al., 2023). Especialmente para este caso, não há dados diretos para coisas como atividade veicular. Isto gera a necessidade de utilizar aproximações e dados indiretos, que podem piorar o erro das fontes de informação dos modelos.

Uma opção para resolver este problema seria o uso de uma rede de sensores de MP espalhada pela cidade fornecendo dados diretos para um modelo estatístico (aprendizado de máquina). A questão central desta abordagem é a resolução espaço-temporal deste modelo estar vinculada à resolução do dado direto. A resolução temporal não necessita ser alta pois pressupomos que a composição da partícula não se altera muito entre a fonte e o receptor. Porém a resolução espacial seria o principal limitante para distinguir fontes fracas. Mesmo a rede de monitoramento de referência da CETESB pode não ter a cobertura necessária para tal, principalmente se considerarmos que ela não abrange as regiões mais periféricas que foram ocupadas depois da época de sua instalação. Estas questões guiaram as explorações realizadas no capítulo seguinte, porém ainda é necessário mais trabalhos no tema para responde-las completamente.

5 Novas tecnologias

5.1 O uso de Sensores de Baixo Custo e Justiça Ambiental

Sensores de baixo custo são uma parte da solução para três problemas fundamentais da justiça ambiental: educação ambiental, representatividade de dados da rede de monitoramento regulatória, e empoderamento da população pela capacidade das pessoas iniciarem investigações ambientais por iniciativa própria em sua comunidade. Vários artigos e relatórios tratam sobre a evolução dos sensores de qualidade do ar de baixo custo¹⁷ ao longo do tempo. A partir de 2015 (Figura 51) houve um grande interesse da comunidade em sensores de baixo custo, o que levou ao aprimoramento deles nos últimos anos. Seu uso inicialmente foi proposto para aplicações simples como monitoramento de poluição indoor, ou em *wearables* (i.e., tecnologia vestível). Porém, hoje há aplicações para sensores em monitoramento de qualidade do ar em cidades inteiras (e.g. projeto Breathe London).

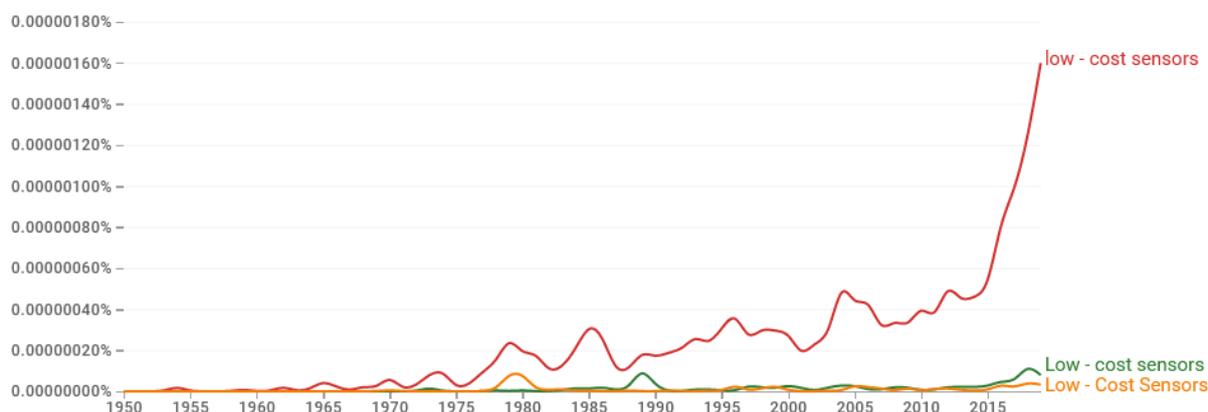


Figura 51 - Uso de “low-cost sensors” (e variações) na literatura mundial em língua inglesa, de 1950 a 2019. Calculado via Google Books Ngram Viewer, utilizando o corpus “English (2019)” e smoothing = 0. Tecnicamente esta busca não especifica sensores de qualidade do ar, porém estes são os dominantes no termo, logo esta análise tem validade no contexto.

Muito já foi escrito sobre as vantagens e oportunidades criadas pelos sensores de baixo custo (e.g. Kumar et al. (2015); Omidvarborna et al. (2020); Peltier et al., (2021)), portanto, neste capítulo iremos descrever os desafios encontrados na prática do desenvolvimento de soluções com tais sensores. A intenção deste capítulo não é fazer uma análise científica da questão, mas registrar os conhecimentos práticos adquiridos durante o processo do doutorado, pois encontramos valor neste relato para aqueles que querem seguir um caminho parecido no tema. Vamos discutir alguns pontos chave encontrados nos projetos pessoais e pela universidade (Klimápolis, Fogão Solar, e assistência a outros) sobre sensores de baixo custo realizados nos

¹⁷ Aqui nos referimos aos sensores de qualidade do ar de baixo custo que têm capacidade de medir concentrações ambientais. Quando nos referimos a monitores, trata-se do aparelho inteiro, contando todos os sensores envolvidos, gestão de energia, datalogging (registro dos dados e metadados como horário da medida), etc.

últimos anos. A prática do desenvolvimento de monitores¹⁸ de baixo custo foi facilitada pelo aparecimento de diversos ecossistemas¹⁹ de desenvolvimento em eletrônica embarcada. Podemos dividir os ecossistemas em duas categorias: a de microcontroladores e a de computadores de placa única (*single-board computers*, SBC). Microcontroladores são chips programáveis utilizados para controle e automação de sistemas embarcados pequenos. SBC são muito mais próximos de um computador convencional, porém com menos potência computacional, menor consumo energético e mais portátil. Os SBC são destinados a aplicações de controle mais complexas do que os microcontroladores, podendo utilizar sistemas operacionais de alto nível como Linux e Windows, enquanto microcontroladores utilizam sistemas de nível mais baixo. Os custos dos microcontroladores e SBC variam muito, indo de menos de R\$ 20²⁰ (Atmega328P), até mais de 1000 reais (Raspberry Pi 4 model B).

O uso de microcontroladores para prototipagem se dá através de placas de desenvolvimento, que são placas de circuito impresso montadas com todos os sistemas básicos necessários para o uso do microcontrolador podendo apresentar recursos extras para auxiliar o processo de prototipagem. Além disto, se utilizam ambientes de desenvolvimento integrados (*integrated development environment*, IDE) que facilitam a programação dos microcontroladores, automatizando a compilação de códigos e aceitando linguagens como C e C++.

Atualmente, a plataforma de microcontroladores mais utilizada pela comunidade é o Arduino, que utiliza uma IDE e uma linguagem de programação de mesmo nome baseada em Wiring, C e C++. A plataforma Arduino é *open-source* e se baseia no uso de microcontroladores da Atmel, em especial o Atmega328P presente na placa de desenvolvimento Arduino Uno (R\$ 70). Ela se foca em ser simples para novos usuários, tendo aplicações até em educação infantil.

Pelo Arduino ser *open-source*, vários modelos de placas de desenvolvimento mais avançadas foram feitos pela comunidade e são compatíveis com o ecossistema do Arduino. Um exemplo importante é a série ESP da Espressif Systems que são controladores baratos (ESP8266 custa R\$ 25 e ESP32-C3 custa R\$ 45), de baixo consumo energético e com conectividade em diversos protocolos como Wi-Fi e Bluetooth. A série ESP foi importante pois, antes dela, o fluxo de trabalho de desenvolvimento na área de Internet das Coisas (IoT, do inglês *Internet of Things*) envolvia a prototipagem utilizando um kit de desenvolvimento mais caro (como Arduino UNO) e depois o desenho de uma placa de circuito impresso que envolve

¹⁸ Sensor é o que mede a propriedade física alvo (e.g. temperatura ou concentração de MP), monitor é o conjunto de sistemas embarcados responsáveis pelo monitoramento das propriedades físicas (e.g. sensores, bateria e controladores).

¹⁹ Ecossistema tecnológico é o conjunto de ferramentas e dispositivos feitos para serem compatíveis entre si e com foco em tornar a experiência do usuário o mais coesa possível.

²⁰ Todos os preços mencionados são médios e referentes ao mercado interno brasileiro, referentes ao ano de 2013.

todo o produto onde se utiliza apenas os componentes necessários para seu funcionamento (como o chip Atmega328P que sem o resto da placa do Arduino custa R\$ 40). Hoje tornou-se economicamente viável pular a etapa de fazer um circuito dedicado e utilizar diretamente a placa de desenvolvimento, o que facilitou e agilizou muito o processo.

Outro processo importante que foi facilitado pelos microcontroladores da série ESP foi o *datalogging* devido à facilidade de conectividade. Anteriormente era necessário adquirir um circuito de relógio e um de registro de dados, o que encarecia o projeto. Porém para aplicações científicas a existência de um backup físico dos dados continua necessário.

Atualmente, os desafios chave no desenvolvimento de monitores de baixo custo é a gestão energética, design de embalagem e comunicação com as entidades financiadoras. A gestão energética envolve a transformação da entrada de energia disponível (normalmente uma tomada de 110 V e 10 A) na tensão e corrente adequada para o sistema (3,3 a 5 V e corrente a depender dos sensores) e a gestão da segurança energética. A segurança energética envolve proteções contra picos e quedas de energia. Existem muitas formas simples de proteger o sistema de picos de energia, mas a proteção contra queda envolve o uso de baterias fontes de alimentação alternativas (e.g. painéis solares).

O problema fundamental do uso de baterias é o efeito memória (popularmente conhecido como vício de bateria) que afeta baterias mais baratas como as de chumbo ácido e níquel cádmio. Para prevenir o efeito memória é necessário a utilização de um circuito de controle de bateria que corta a alimentação dela quando sua carga se aproxima do limite (normalmente 80%) e corta a utilização dela quando a carga está muito baixa (normalmente 20%). Isto acarreta a necessidade do uso de mais baterias do que o nominalmente necessário. Para evitar isto, pode-se utilizar baterias mais caras de íon-lítio, porém seu custo pode representar até metade do custo total do produto.

O design da embalagem é um ponto crucial para um monitor de poluição do ar, pois a embalagem precisa proteger o circuito das intempéries, porém precisa expor ele para as medidas. Além disto, o fluxo do ar interno precisa ser rápido o suficiente para não ter um efeito forte demais de arrasto no sinal do sensor, e lento o suficiente para não diluir as concentrações dos poluentes alvo. E sobretudo, a embalagem precisa possibilitar a fixação do monitor no local adequado.

Impressão 3D (Thakar et al., 2022) é uma ferramenta muito comentada como solução para este desafio, porém, os métodos mais acessíveis (*Stereo Lithography*, SL, e *Fused Deposition Modeling*, FDM) apresentam entraves que dificultam sua popularização e democratização. Em relação ao SL, ele é um tipo de impressão baseado em resina líquida que se solidifica (cura) com a incidência de raios

ultravioleta. O SL funciona com uma base onde há uma tela de cristal líquido com luz ultravioleta de fundo e um braço que controla a distância entre a tela e uma superfície aderente. Esta distância permite que apenas um filme de resina seja curado no formato da figura apresentada na tela. Após o tempo de cura, o braço sobe um pouco mais criando novamente a distância de um filme fino de resina entre a tela e a camada anterior. Este processo cria uma peça de resistente de resina rica em detalhes, porém é demorado e a resina produz gases tóxicos de forma que a impressora precisa de um espaço preparado com ventilação forçada para operação.

Já o FDM é um processo em que um filamento de material plástico é forçado para dentro de um bico metálico quente com temperatura controlada que o derrete e o transforma em um fio pastoso que é depositado sobre uma superfície aderente. Este sistema é embarcado em uma máquina de controle numérico computadorizado (CNC) que controla o movimento do bico em três dimensões simultâneas. A máquina então deposita o fio pastoso em camadas criando a peça plástica com agilidade. Os principais problemas do FDM são que o material mais popular e simples de usar, o ácido poliláctico, (PLA) não resiste a luz ultravioleta e intempéries, e a complexidade da operação da impressora demanda um técnico dedicado, aumentando o custo efetivo da impressora.

Em relação à comunicação com as entidades financiadoras, na universidade estamos acostumados com o fluxo de trabalho da pesquisa, que apresenta um roteiro bem estabelecido de gastos e resultados. Normalmente uma pesquisa apresenta gastos iniciais altos com insumos e finais com publicações e viagens, enquanto há muitos resultados na metade do processo e no final. Já o desenvolvimento de produto não opera neste roteiro. No início do projeto se espera utilizar um conjunto de recursos, porém, adquirir todos os recursos no início é desperdício de dinheiro, uma vez que um produto é como um castelo de cartas, onde uma mudança inicial impacta todo o desenho do projeto.

O sistema de aquisição de recursos pela universidade pública é burocrático (por bons motivos), o que gera um custo de tempo e aumenta o preço dos insumos. Um ponto especialmente oneroso da burocracia é que compras não podem ser feitas de fornecedores com dívidas com a Receita Federal, nem se pode utilizar mercados intermediários (e.g. Mercado Livre ou Ali Express), o que faz com que, por exemplo, um sensor de temperatura e humidade DHT22 disponível por R\$ 4 via mercado intermediário internacional custe entre R\$ 25 e R\$ 70 para universidade. Isto eleva o custo do monitor de 50 a mais de 300% a depender das peças utilizadas. Por fim, uma diferença fundamental da pesquisa científica e o desenvolvimento de produtos é que caso a pesquisa não alcance os objetivos finais, ela ainda pode produzir publicações com os passos anteriores. Já o produto não tem valor se não for operante. Ser operante é muito mais do que ter seus princípios funcionais. Ele precisa ser completamente funcional em todos os contextos de sua aplicação, e estes contextos apresentam mais variáveis do que se pode contar no projeto inicial (por isso

testamos o produto antes de aprová-lo). E, por conta da natureza de “castelo de cartas” do projeto, não é estranho uma equipe ter que redesenhar 90% de um projeto para atender os últimos 10% das demandas de funcionamento, como aconteceu na maioria das estações de monitoramento que montamos.

Logo, não pode se utilizar o modelo de resultados e consumos de uma equipe de pesquisa em um projeto de desenvolvimento de produto. Isto causa conflitos principalmente na metade e final de projetos. Na metade por conta do consumo de verba e no final pela falta de prazo para conclusão. Fora da academia, na área de gestão de projetos, existe metodologias de gestão especiais para desenvolvimento de produto que tentam conciliar a natureza imprevisível do desenvolvimento com a demanda de prazos e previsões do mercado. O desenvolvimento destas metodologias se iniciou nos anos 50, tendo como primeira grande produção a metodologia Waterfall (do inglês cachoeira) (Royce, 1987). Hoje temos muitas metodologias modernas de desenvolvimento de projetos sendo o mais popular atualmente o método *Agile* (do inglês ágil, Manifesto (2001)) que é o método focal do Project Management Body of Knowledge 7 (Singh & Williams, 2021), livro de revisão de manejo de projetos do Project Management Institute.

Quanto à educação ambiental, a poluição do ar é um inimigo invisível, diferentemente de outros problemas ambientais, como o descarte inapropriado de lixo, por exemplo, que as pessoas conseguem ver e conseqüentemente conseguem entender o perigo que correm por conviver com ele. Durante o projeto Klimapolis, que se expandiu e gerou um INCT (Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia) do CNPq, desenvolvemos um curso de montagem de monitores de poluição de baixo custo e aplicamos em escolas públicas e em turmas específicas de professores de ensino público. Tanto as crianças quanto os professores ficaram entusiasmados ao ver as ideias abstratas, como o material particulado, tomarem forma nas detecções dos sensores. Durante os cursos tentamos mostrar que a poluição está presente no ar, mesmo quando não à enxergamos, como nos escapamentos dos caminhões. Sem esta ideia fundamental, não há como uma pessoa compreender a necessidade de políticas públicas em prol da qualidade do ar. E além de dar noções fundamentais à população, monitores de baixo custo podem resolver os problemas de representatividade das redes de referência, alcançando locais mais pobres e em maior risco ambiental.

O curso produzido no escopo do projeto Klimapolis deu base para vários outros cursos. Quatro foram ministrados para alunos de graduação (dois no IAG, um na POLI e um na UNESP Bauru), todos com focos levemente diferentes de acordo com a necessidade do público. Além da informação base sobre sensores, aproveitamos para ensinar outros conhecimentos fundamentais para os graduandos como as limitações de sensores (limite de detecção, saturação, calibração e ambigüidade) e o uso do aprendizado de máquina no pós-processamento dos dados. Infelizmente, após estas aplicações, não houve interesse de nenhum aluno em fazer pesquisa sobre o tema até onde soubemos. A natureza multidisciplinar e a distância das competências que

o aluno tem que desenvolver em relação ao que o curso oferece são os principais suspeitos para baixa adesão.

5.2 O uso do aprendizado de máquina para melhorar a representatividade dos sensores de baixo custo

A maior parte dos problemas mencionados no capítulo anterior dizem respeito ao design e fabricação de monitores de baixo custo, porém muitas empresas de sensores de referência também aproveitaram o aumento no interesse desta tecnologia e hoje fornecem produtos baseados nos sensores de baixo custo. Logicamente produzir seu próprio monitor tem muitas vantagens, ainda mais em um país pobre. Porém, as soluções de empresas estabelecidas podem ser mais baratas do que a produção dentro da universidade, se contarmos com o tempo de desenvolvimento e o custo de insumos de prototipagem e da equipe envolvida. Desta forma, a comunidade científica está ficando mais atenta a questões de “quanto o dado é válido” do que de “como adquirir o dado”.

Pensando nestas questões, realizamos uma pesquisa sobre o uso de técnicas de aprendizado de máquina em uma rede de monitores de baixo custo, onde precisamos responder uma série de questões pertinentes para produzir um resultado útil para os tomadores de decisão da região. Detalhes do trabalho podem ser encontrados no artigo de Kamigauti et al. (2024). O foco do artigo foi a produção de mapas de distribuição espacial de MP utilizando apenas dados de fácil acesso e monitores de baixo custo, como seria a aplicação em locais pobres que não possuem boa abundância de dados. Utilizamos dados da rede de monitores montada e mantida por iniciativa popular na cidade de Woking, no Reino Unido. Os monitores são do modelo AirLink (Davis®, Reino Unido), equipados com sensores PMS7003 da Plantower. Para os dados meteorológicos, utilizamos as saídas do modelo global de reanálise ERA5 (Hersbach et al., 2020) do ECMWF, e dados de localização e tipo de vias locais providenciados pela *Ordinance Survey* (OS) do Reino Unido. Em um local onde o governo não disponibiliza dados sobre suas ruas, poderíamos utilizar alternativas abertas como o Open Street Map que disponibiliza um conjunto de dados global.

Os dados dos monitores não podem ser tomados como confiáveis sem testes e necessitam calibração. Logo, antes de posicionados pela cidade, os monitores foram testados em uma câmara desenvolvida especialmente para calibração de sensores de baixo custo (Omidvarborna et al., 2020). Nela controlamos a umidade relativa, temperatura e concentração de MP. A resposta dos monitores então é comparada com um monitor de referência²¹ (Grimm EDM 107 optical particle counter, Grimm-Aerosol GmbH & Co., Alemanha) presente simultaneamente na câmara. Após a calibração, os monitores apresentaram tiveram correlação de Pearson de pelo menos 0,79 com monitores de referência, com RMSE de 7,4 $\mu\text{m}/\text{m}^3$ (Figura 52). Os monitores também registraram umidade relativa com precisão de $\pm 2\%$ e temperatura com precisão de $\pm 0,3$ °C.

²¹ Referência no sentido de fornecer uma “verdade única”, e de ter uma acurácia maior.

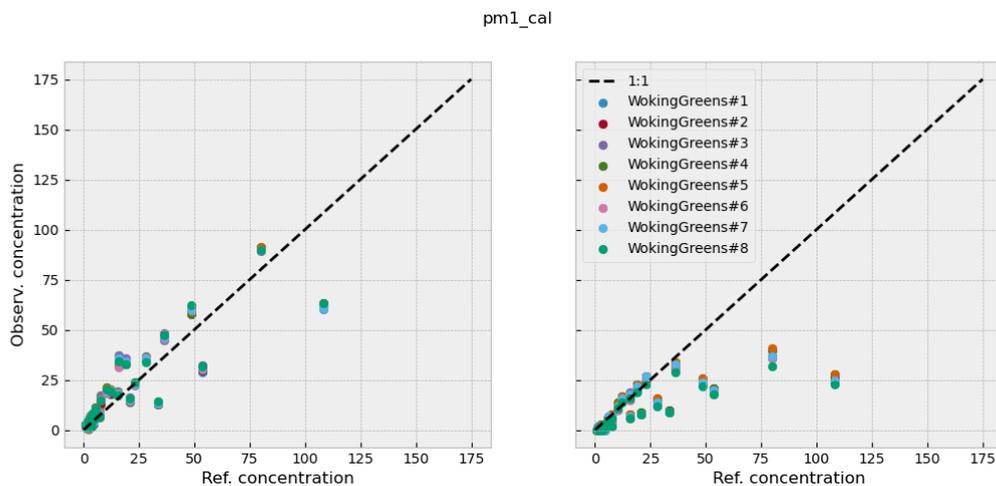


Figura 52 - Dados após (esquerda) e antes (direita) da calibração de câmara dos monitores de baixo custo (WokingGreens). As variáveis dentro da câmara (umidade relativa, temperatura e partículas) foram controladas individual e simultaneamente para criar cenários variados de calibração. A temperatura e a umidade relativa foram as variáveis escolhidas para calibração, pois afetam a estrutura e a geometria interna dos sensores por expansão e contração térmica, e o tamanho das partículas por condensação. Reproduzido de Kamigauti et al. (2024).

Para calibrar os sensores, utilizamos uma regressão polinomial de Ridge para modelar a concentração de MP referência a partir da concentração de MP, unidade relativa e temperatura medidos pelo monitor. Ela segue a seguinte equação:

$$MP_{ref} = \sum_{var} wX_{P3}$$

Onde X_{P3} é a matriz normalizada da combinação polinomial (sem termo constante) das variáveis utilizadas, até o grau 3, w é a matriz de pesos de Ridge, e MP_{ref} é a concentração de MP adquirida pelo sensor de referência. O grau 3 foi escolhido por ser o número de tipos de variáveis envolvidas no sistema, e não haver interações importantes entre elas que utilizem polinômios de quarto grau. Diferentemente de uma regressão polinomial comum, a Ridge utiliza uma penalidade na função de minimização da função objetivo, onde a concentração de pesos em poucos termos é penalizada por um parâmetro alpha (complexidade) multiplicado pelo módulo da matriz de pesos ao quadrado. Isto generaliza a regressão, prevenindo sobre ajuste. Após a calibração dos sensores, podemos utilizar os dados dos monitores sabendo suas limitações.

Os oito monitores foram instalados na cidade de Woking (Figura 53). Woking está localizada no condado de Surrey, no Reino Unido. A cidade se encontra à sudoeste da região metropolitana de Londres, não muito distante de sua mancha urbana. Ela tem uma temperatura média de $13,45 \pm 4,77$ (desvio padrão) °C e uma umidade relativa média de 82,28%. A cidade tem velocidades de vento relativamente lentas, com média de $3,56 \pm 1,58$ m/s. Woking faz parte do London Commuting Belt e é

cortado por estradas movimentadas, como a London Orbital Motorway (M25, equivalente ao Rodoanel em São Paulo), A3 e M3. A topografia da cidade é relativamente plana e é dividida por uma ferrovia em norte e sul, conectada por três pontes principais: Victoria Arch, Maybury Hill e Monument Road e Triggs Lane. Durante o período de estudo, a área do Victoria Arch foi afetada por obras na ponte, o que levou a um redirecionamento do tráfego para outras pontes da cidade.

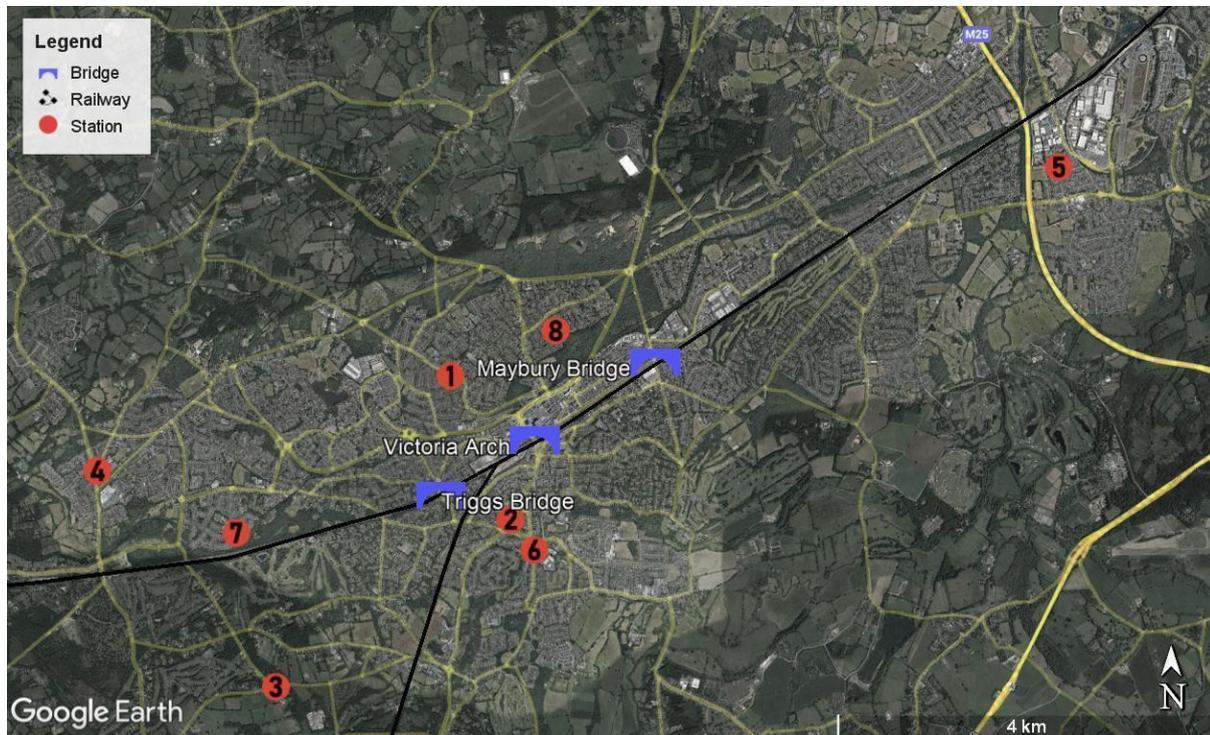


Figura 53 - Localização dos monitores de baixo custo em Woking, Reino Unido. Os locais estão representados pelo círculo vermelho numerado. As principais pontes estão indicadas em azul. A estrada M25 fica a nordeste e a estrada A3 fica a sudeste. A estrada M3 não está no mapa. Reproduzido de Kamigauti et al. (2024).

A estratégia utilizada para gerar o mapa de distribuição de MP na região foi a utilização de um modelo de *Deep Learning* (do inglês, aprendizado profundo) treinado para calcular a concentração de MP em dado ponto a partir da relação entre variáveis meteorológicas regionais (sobre a cidade e seus arredores imediatos), densidade local de vias (separadas por tipo de via) e dados dos três monitores de MP mais próximos de cada ponto, totalizando 151 variáveis de entrada para uma saída (Figura 54). As variáveis de entrada (features) foram compostas pelos dados diretos e por cálculos derivados feitos com o intuito de simplificar a informação que chega ao modelo (processo conhecido como feature engineering). Um exemplo disto foi a criação de uma variável que é vale 1 quando o vento médio da região em superfície está vindo da direção de Londres (teoricamente a maior fonte de poluição de fundo), vale 0 quando está ortogonal e vale -1 quando o vento está contra. A lista com todas as variáveis produzidas e suas naturezas se encontra no material suplementar do artigo.

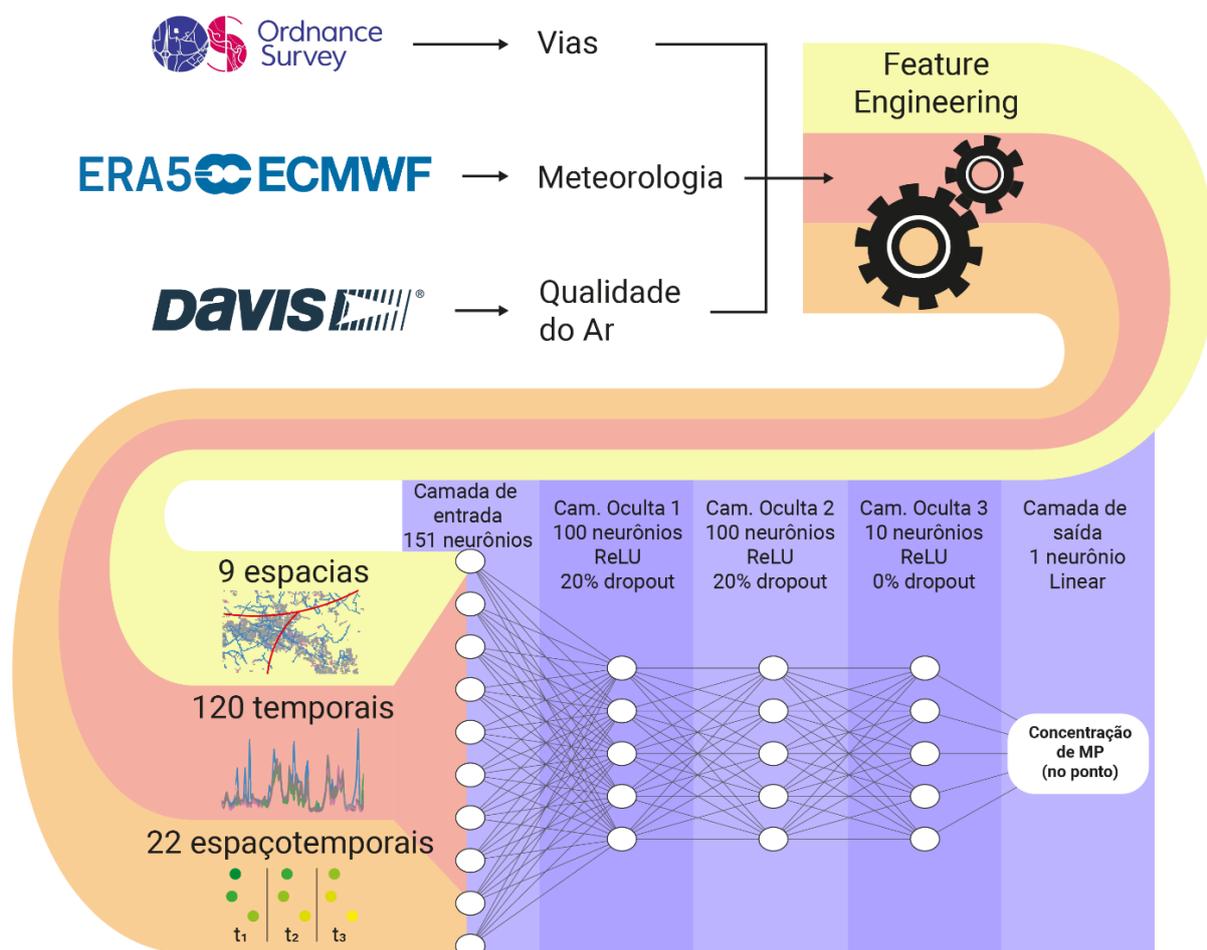


Figura 54 - Esquema da construção do modelo utilizado nos monitores de baixo custo de Woking. Adaptado de Kamigauti et al. (2024).

O modelo foi então treinado utilizando dos monitores, comparando o cálculo do MP no local de cada monitor com o MP medido por ele, e ignorando os dados do mesmo, simulando o caso onde o ponto não fica sobre um monitor. O modelo foi avaliado utilizando dados dos monitores 2, 7 e 8 (não utilizados no treinamento), considerados os mais representativos para as diferentes regiões. Ele teve bom desempenho (Figura 55), com RMSE de $2,57 \mu\text{m}/\text{m}^3$ e R^2 de 0.88, porém apresentou um SMAPE de 25.31%, indicando uma tendência sistêmica, no caso de subestimação. Modelos para $\text{MP}_{2.5}$ e MP_{10} foram treinados e performaram de forma similar, porém o manual do sensor utilizado não explicita o método da separação do tamanho das partículas, logo não iremos reportar o resultado deles nesta tese (mais detalhes e resultados no artigo).

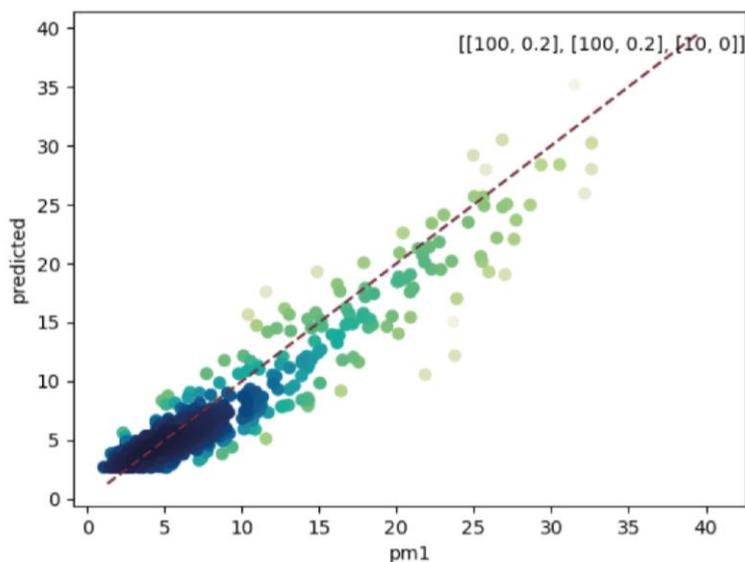


Figura 55 - Comparação entre os valores de MP₁ previstos pelo modelo (eixo y) e os valores reais (eixo x) no conjunto de dados de avaliação. A cor dos pontos é proporcional à densidade dos pontos. A linha tracejada é a linha 1:1. A arquitetura da rede (número de neurônios por camada e a taxa de dropout) estão no canto superior direito no formato.

Tendo o modelo, produzimos um mapa com os dados para cada dia do período disponível, do início de Julho ao final de Dezembro de 2021. Após isto, geramos um mapa das concentrações médias do MP₁ na região no período (Figura 56). Este mapa contém 200 células (10 x 20) de 600 m² cada. Teoricamente, poderíamos calcular o MP em uma resolução infinita, mas optamos por esta resolução por conta do tempo de computação. Os mapas mostram concentrações de MP mais elevadas no centro da cidade, perto da autoestrada A3 (que liga Londres a Woking, a sudoeste), na saída sul da zona residencial de Pyrford (a oeste do centro de Woking), e nas vias B380 e Guildford Road localizadas na saída sul da área residencial de Westfield (ao sul do centro de Woking). A área ao redor da Guildford Road já é classificada como Área de Gestão da Qualidade do Ar (AQMA, do inglês *Air Quality Management Area*) pela governança de Woking (Air Quality Management Area Order 2, 2017). As AQMAs são áreas que não se espera que cumpram os limites do governo para a qualidade do ar, consideradas áreas chave para o manejo da qualidade do ar de uma região. A baixa variância espacial do MP indica a presença de uma importante fonte de fundo (e.g. a formação de partículas secundárias) o que é esperado devido à forte presença de vegetação dentro e ao redor de Woking e está em linha com outros estudos de distribuição de fontes na área (Patel, 2019). O modelo não possui informações dinâmicas sobre os precursores, o que poderia melhorar sua resolução efetiva e suas métricas. A distribuição, no entanto, está semelhante ao modelo de dióxido de enxofre solicitado pelas autoridades locais em 2019 (Patel, 2019; Stevenson, 2022; Surrey County Council, 2021) ao Cambridge Environmental Research Consultants (CERC). Isto é um forte indicativo de uma interação entre as emissões veiculares e os precursores produzidos pela vegetação local na formação de partículas secundárias.

a) PM_{10}

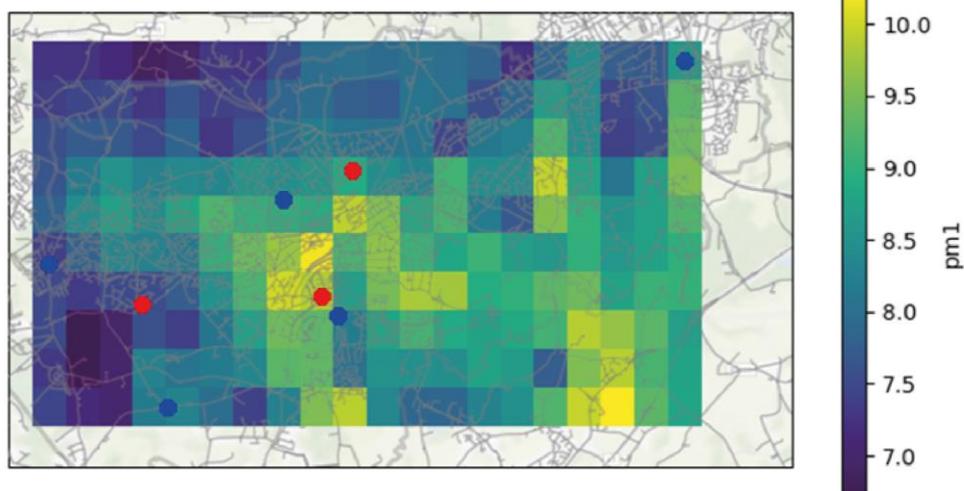


Figura 56 - Média de MP_{10} em Woking, Reino Unido, no período do estudo. As localizações dos monitores de treinamento são representadas por pontos azuis e os monitores de avaliação estão representados em vermelho.

É de valor ressaltar que o maior desafio na produção do modelo foi a resolução temporal escolhida. Centenas de tentativas de arquiteturas e *feature engineering* foram tentadas antes de se chegar no resultado final. Inicialmente, a resolução temporal do modelo escolhida foi horária, porém, o melhor modelo horário que apresentou péssimo desempenho, com um R^2 de 0,54 e um SMAPE de 53,56%. Avaliamos a reconstrução do perfil da variação horária de MP durante o dia e vimos que o modelo falhava em modelar o aumento da concentração de MP na parte da noite. Interpretamos isto como um problema na associação da variação da altura da camada limite atmosférica com a concentração de MP. Isto pode ter sido causada pela imprecisão do cálculo da altura da camada limite na região pelo ERA5. Mas o efeito foi completamente mitigado utilizando uma resolução temporal de 24 horas.

6 Conclusão

No decorrer desta tese analisamos a natureza das emissões veiculares e sua presença na atmosfera de São Paulo, além de explorar novos métodos para aprimorar a discussão dos resultados e embasar as conclusões (Figura 57). Na caracterização do MP veicular, conseguimos separar diferentes origens das partículas, como o escape, desgaste de pneus, freios, ressuspensão da poeira do solo e desgaste de pavimento. Conseguimos definir elementos característicos de cada origem e tipo de veículo. Além disto verificamos a existência de três tipos de grãos magnéticos nas emissões veiculares, uma população ultrafina que tem seu tamanho compatível com a moda ultrafina presente nos túneis, uma de baixa coercividade relacionada com o plano de fundo urbano e uma de alta coercividade diretamente relacionada com emissões veiculares.

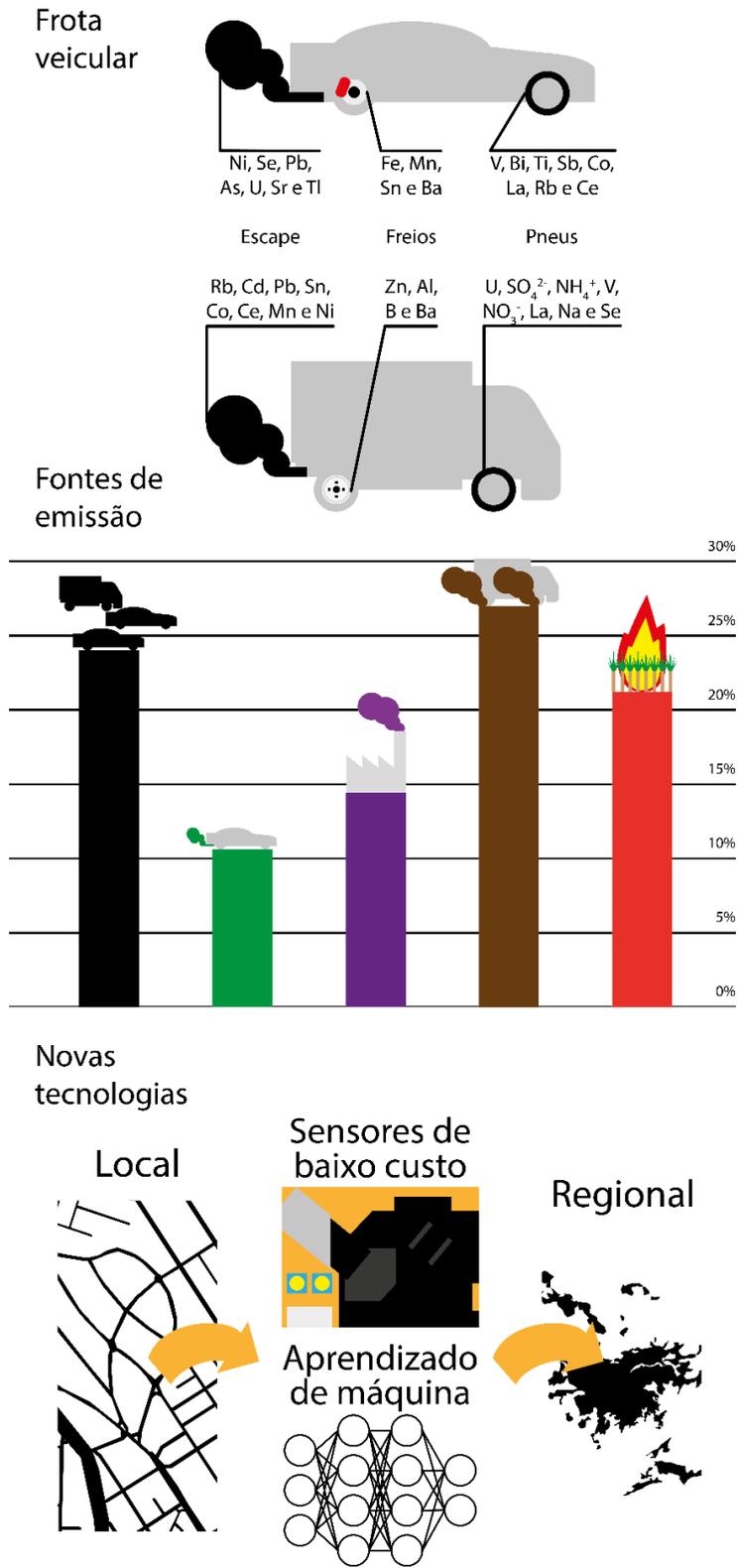


Figura 57 - Resumo gráfico das conclusões da tese. Frota veicular (acima): definimos elementos característicos do escape, freios e pneus da frota de veículos leves e pesados. Fontes de emissão (meio): quantificamos as principais fontes de emissão de $MP_{2.5}$ na região da USP (frota veicular em preto, frota usuária de etanol em verde, emissões potencialmente industriais em roxo, ressuspensão da poeira do solo em marrom e queima de biomassa em vermelho). Novas tecnologias (abaixo): exploramos e demonstramos as possibilidades do uso de sensores de baixo custo e aprendizado de máquina para ampliar a representatividade de estudos de meteorologia ambiental.

Com este conhecimento, calculamos diversos modelos receptores com complexidade crescente para explorar fontes mais simples até fontes com perfis complexos. Os resultados dos modelos foram então interpretados utilizando tanto a experiência adquirida com os estudos prévios de caracterização das emissões da frota veicular e modelos receptores, quanto com ferramentas modernas de comparação estatística com inventários de emissão internacionais como o DeltaSA do JRC. Por fim discutimos os desafios do uso de sensores de baixo custo e realizamos uma aplicação de dados de uma rede de baixo custo utilizando métodos de aprendizado de máquina.

A frota veicular apresenta um desafio para os estudos de atribuição de fontes devido à sua composição química altamente complexa e sua presença em praticamente todos os processos da cidade. Não há um único traçador capaz de isolar a variância da frota veicular em nossas amostras. Traçadores de naturezas alternativas como os isotópicos (Souto-Oliveira et al., 2021) ou magnéticos se apresentam promissores. No entanto, no caso dos parâmetros magnéticos, sua variância é dominada pela quantidade de Fe na amostra, de forma que eles não trazem informações novas para modelos receptores. A própria redução de emissões veiculares imposta por políticas públicas potencialmente dificulta a eficiência dos modelos receptores na separação de fontes, uma vez que eles pioram a relação sinal ruído da fonte veicular. A comunidade científica segue em busca de um traçador eficiente para frota veicular.

Em termos de generalização de dados e justiça ambiental, podemos afirmar que existem grande potenciais nas aplicações de novas tecnologias. A popularização dos sensores de baixo custo e do aprendizado de máquina traz uma oportunidade de aumentar a representatividade de estudos de meteorologia ambiental. Os desafios atuais no uso de sensores de baixo custo estão condicionados ao interesse da indústria sobre o tema, e vemos que já existem opções de monitores montados por grandes empresas e prontos para serem instalados em rede. O movimento de inovação em IoT e cidades inteligentes naturalmente pavimenta um caminho de democratização da tecnologia de baixo custo, de forma que a implantação de uma rede de monitoramento da qualidade do ar em São Paulo de alta resolução é mais provável do que utópico.

Paralelamente, demonstramos a possibilidade de ensinar um modelo de aprendizado de máquina a relacionar variáveis meteorológicas, informações de vias locais e informações da rede de monitoramento de qualidade do ar de baixo custo para calcular a concentração de MP em alta resolução. Este é o primeiro passo para a criação de um mapa de concentração de MP em alta resolução em São Paulo, que por sua vez abre possibilidades para o desenvolvimento de um mapa que não só apresente a concentração, mas também a proporção das fontes de emissão e ainda impactos à saúde em decorrência da exposição ao MP.

São Paulo ainda é uma cidade extremamente poluída, porém percebemos que os esforços governamentais estão melhorando o ar da cidade, e que mais do que nunca a frota veicular deve ser o ponto focal de políticas públicas.

Este trabalho teve como ponto focal utilizar técnicas de magnetismo ambiental acessíveis e não destrutíveis para poder popularizar a técnica no campo de meteorologia ambiental. Outro ponto importante foi o foco na perspectiva da meteorologia pelo mesmo motivo. Isto abre novas questões importantes para o tema que podem ser exploradas em trabalhos futuros. No curso desde doutorado não apliquei todas as técnicas possíveis. Especialmente medidas magnéticas em baixa temperatura podem trazer informações valiosas, fechando a caracterização magnética das partículas. Análises de alta temperatura não são tão interessantes no caso pois um dos substratos de coleta mais utilizados na meteorologia ambiental é o Teflon e o policarbonato, que são destruídos em alta temperatura.

Outro ponto importante é a conexão entre modelos de dispersão por aprendizado de máquina e dados químicos. Recomendaria a exploração utilizando técnicas de relação de dados com projeção vetorial e atenção como transformers. O problema de poucos dados de treino pode ter saída no uso de técnicas de meta-learning. Uma potencial fraqueza no treinamento deste tipo de modelo é a falta de dados de mudanças históricas no uso de terra. Dados de satélite poderiam remediar o caso, aliadas com modelos de clima urbano. Quanto ao PMF e outros modelos receptores, minha experiência pessoal com pessoas do mercado de consultoria ambiental me mostra que o mercado ainda não absorveu o potencial desta ferramenta, e isso se dá muito pelo alto custo experimental e baixa potência de separação de fontes específicas. Talvez, mais pesquisas nestes aspectos fomentem um interesse comercial maior nos modelos receptores, o que pode motivar o aparecimento de ferramentas melhores.

Quanto às tecnologias de baixo custo, elas podem ser uma resposta para viabilizar pesquisas de alta resolução espacial. Mas antes disto, é necessário montar uma estrutura padronizada para o uso delas (com muita atenção aos protocolos de calibração). Pesquisas de comparação de protocolos de uso são fundamentais e de alto impacto neste campo, principalmente no Brasil. Estas pesquisas precisam considerar protocolos que se adaptem à realidade brasileira, com questões como o posicionamento de sensores em diferentes alturas para tornar locais de risco mais acessíveis, e o uso dos sensores em diferentes densidades espaciais para permitir diferentes naturezas de uso.

A meteorologia ambiental sempre foi um campo multidisciplinar. Seu futuro caminha com o magnetismo ambiental e muitas outras áreas.

Referências

- Abbasi, S., Keshavarzi, B., Moore, F., Hopke, P. K., Kelly, F. J., & Dominguez, A. O. (2020). Elemental and magnetic analyses, source identification, and oxidative potential of airborne, passive, and street dust particles in Asaluyeh County, Iran. *Science of the Total Environment*, *707*, 136132.
- Agência Nacional do Petróleo, G. N. e B. (2023). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2023*.
- Air Quality Management Area Order 2 (2017). <https://www.woking.gov.uk/sites/default/files/documents/environmentalservices/airqualitymanagementareaforguildfordroad.pdf>
- Alves, C. A., Vicente, A. M. P., Calvo, A. I., Baumgardner, D., Amato, F., Querol, X., Pio, C., & Gustafsson, M. (2020). Physical and chemical properties of non-exhaust particles generated from wear between pavements and tyres. *Atmospheric Environment*, *224*, 117252.
- Andrade, F., Orsini, C., & Maenhaut, W. (1993). Receptor modeling for inhalable atmospheric particles in São Paulo, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *75*(1–4), 308–311.
- Andrade, F., Orsini, C., & Maenhaut, W. (1994). Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, *28*(14), 2307–2315.
- Andrade, M. de F., Kumar, P., de Freitas, E. D., Ynoue, R. Y., Martins, J., Martins, L. D., Nogueira, T., Perez-Martinez, P., de Miranda, R. M., Albuquerque, T., Gonçalves, F. L. T., Oyama, B., & Zhang, Y. (2017). Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment*, *159*, 66–82. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2017.03.051>
- Barros, R. (2007). *Energia para um novo mundo*. CREA-RJ.
- Basagaña, X., Esnaola, M., Rivas, I., Amato, F., Alvarez-Pedrerol, M., Forns, J., López-Vicente, M., Pujol, J., Nieuwenhuijsen, M., & Querol, X. (2016). Neurodevelopmental deceleration by urban fine particles from different emission sources: a longitudinal observational study. *Environmental health perspectives*, *124*(10), 1630–1636.
- Belis, C. A., Pernigotti, D., Karagulian, F., Pirovano, G., Larsen, B. R., Gerboles, M., & Hopke, P. K. (2015). A new methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models in intercomparison exercises. *Atmospheric Environment*, *119*, 35–44.
- Bellman, R. (1966). Dynamic programming. *Science*, *153*(3731), 34–37.
- Benatti, J. R. S., Pérez-Martínez, P. J., & Miranda, R. M. (2022). FATORES DE EMISSÃO E DE ENRIQUECIMENTO DA CROSTA PARA ELEMENTOS TRAÇO (MP 2, 5) EMITIDOS PELA FROTA VEICULAR NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, BRASIL. *Química Nova*, *45*, 1075–1082.
- Blanco-Alegre, C., Calvo, A. I., Alves, C., Fialho, P., Nunes, T., Gomes, J., Castro, A., Oduber, F., Coz, E., & Fraile, R. (2020). Aethalometer measurements in a road

- tunnel: A step forward in the characterization of black carbon emissions from traffic. *Science of The Total Environment*, 703, 135483.
- Boutsidis, C., & Gallopoulos, E. (2008). SVD based initialization: A head start for nonnegative matrix factorization. *Pattern recognition*, 41(4), 1350–1362.
- Brito, J., Rizzo, L. V., Herckes, P., Vasconcellos, P. de C., Caumo, S. E. da S., Fornaro, A., Ynoue, R. Y., Artaxo, P., & Andrade, M. F. (2013). Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(24), 12199–12213.
- Brok, E., Frandsen, C., Madsen, D. E., Jacobsen, H., Birk, J. O., Lefmann, K., Bendix, J., Pedersen, K. S., Boothroyd, C. B., & Berhe, A. A. (2014). Magnetic properties of ultra-small goethite nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(36), 365003.
- Butler, A. J., Thomas, M. K., & Pintar, K. D. M. (2015). Systematic review of expert elicitation methods as a tool for source attribution of enteric illness. *Foodborne pathogens and disease*, 12(5), 367–382.
- Bye, G. C. (1999). *Portland cement: composition, production and properties*. Thomas Telford.
- C. Thomas Coulter. (2004). *EPA-CMB8. 2 User's Manual*. US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park NC, USA.
- Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., & Fraile, R. (2013). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, 120, 1–28.
- Carroll, J. B. (1953). An analytical solution for approximating simple structure in factor analysis. *Psychometrika*, 18(1), 23–38.
- Castanho, A. D. A., & Artaxo, P. (2001). Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, 35(29), 4889–4902.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., & Putaud, J.-P. (2009). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2(5), 2321–2345.
- CETESB. (2018). *CETESB 50 anos de história e estórias*. CETESB.
- CETESB. (2019). *Emissões veiculares no estado de São Paulo 2018*.
- Chen, Y.-H., & Zhang, J.-F. (2018). Magnetic Properties of Nano-Maghemites with Different Crystal Shapes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(5), 3606–3612.
- Cheng, Y., Lee, S. C., Ho, K. F., Chow, J. C., Watson, J. G., Louie, P. K. K., Cao, J. J., & Hai, X. (2010). Chemically-specified on-road PM_{2.5} motor vehicle emission factors in Hong Kong. *Science of the Total Environment*, 408(7), 1621–1627.
- Chu-Van, T., Surawski, N., Ristovski, Z., Yuan, C.-S., Stevanovic, S., Rahman, S. M. A., Hossain, F. M., Guo, Y., Rainey, T., & Brown, R. J. (2020). The effect of diesel fuel sulphur and vanadium on engine performance and emissions. *Fuel*, 261, 116437.

- da Silva, I. S., Abate, G., Lichtig, J., & Masini, J. C. (2002). Heavy metal distribution in recent sediments of the Tietê-Pinheiros river system in São Paulo state, Brazil. *Applied Geochemistry*, 17(2), 105–116.
- D'Agostini, S., Rebouças, M. M., Batista Filho, A., & Vitiello, N. (2009). A CANA-DE-AÇÚCAR PERMEANDO PELO CENTRO DE MEMÓRIA DO INSTITUTO BIOLÓGICO. *Revista Páginas do Instituto Biológico*, 5(1).
- Dancsak, S. E., Silva, S. G., Nóbrega, J. A., Jones, B. T., & Donati, G. L. (2014). Direct determination of sodium, potassium, chromium and vanadium in biodiesel fuel by tungsten coil atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 806, 85–90.
- Danilov, A. M. (2001). Fuel additives: evolution and use in 1996-2000. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 37(6), 444–455.
- Day, R., Fuller, M., & Schmidt, V. A. (1977). Hysteresis properties of titanomagnetites: grain-size and compositional dependence. *Physics of the Earth and planetary interiors*, 13(4), 260–267.
- de Andrade, E. T., de Carvalho, S. R. G., & de Souza, L. F. (2009). Programa do Proálcool e o etanol no Brasil. *Engevista*.
- de Miranda, R. M., de Fatima Andrade, M., Fornaro, A., Astolfo, R., de Andre, P. A., & Saldiva, P. (2012). Urban air pollution: a representative survey of PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 5, 63–77.
- de Miranda, R. M., Perez-Martinez, P. J., de Fatima Andrade, M., & Ribeiro, F. N. D. (2019). Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 68, 84–98.
- Dunlop, D. J. (2002a). Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B3), EPM-4.
- Dunlop, D. J. (2002b). Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms versus Hcr/Hc) 2. Application to data for rocks, sediments, and soils. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 107(B3), EPM-5.
- Dunlop, D. J., & Özdemir, O. (1997). *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*. Cambridge University Press. <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=59apHD8OyhWC&oi=fnd&pg=PR19&dq=DUNLOP,+David+J.%3B+ÖZDEMIR,+Özden.+Rock+magnetism:+fundamentals+and+frontiers.+Cambridge+university+press,+2001.&ots=9dC2yZx8MY&sig=VR44XBBY8xvKvVpVgSfEWq4c#v=onepage&q=D>
- Egli, R. (2003). Analysis of the field dependence of remanent magnetization curves. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 108(B2).
- Emygdio, A. P. M., de Fátima Andrade, M., Gonçalves, F. L. T., Engling, G., de Souza Zanetti, R. H., & Kumar, P. (2018). Biomarkers as indicators of fungal biomass in the atmosphere of São Paulo, Brazil. *Science of the total environment*, 612, 809–821.
- EPE. (2020). *Plano Decenal de Expansão de Energia 2029*.
- Evans, M., & Heller, F. (2003). *Environmental magnetism: principles and applications of enviromagnetics*. Elsevier.

- Fajersztajn, L., Saldiva, P., Pereira, L. A. A., Leite, V. F., & Buehler, A. M. (2017). Short-term effects of fine particulate matter pollution on daily health events in Latin America: a systematic review and meta-analysis. *International Journal of Public Health*, 62, 729–738.
- Feynman, R. P., Leighton, R. B., & Sands, M. (2011). *The Feynman lectures on physics, Vol. I: The new millennium edition: mainly mechanics, radiation, and heat* (Vol. 1). Basic books.
- Friedman, J., Hastie, T., Höfling, H., & Tibshirani, R. (2007). *Pathwise coordinate optimization*.
- Garrido, L. E., Abad, F. J., & Ponsoda, V. (2011). Performance of Velicer's minimum average partial factor retention method with categorical variables. *Educational and Psychological Measurement*, 71(3), 551–570.
- Gioia, S. M. C. L., Babinski, M., Weiss, D. J., & Kerr, A. A. F. S. (2010). Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling. *Atmospheric research*, 98(2–4), 478–485.
- Gonet, T., & Maher, B. A. (2019a). Airborne, vehicle-derived Fe-bearing nanoparticles in the urban environment: a review. *Environmental Science & Technology*, 53(17), 9970–9991.
- Gonet, T., & Maher, B. A. (2019b). Airborne, vehicle-derived Fe-bearing nanoparticles in the urban environment: a review. *Environmental Science & Technology*, 53(17), 9970–9991.
- Gregory, D. A., & Pullman, N. J. (1983). Semiring rank: Boolean rank and nonnegative rank factorizations. *J. Combin. Inform. System Sci*, 8(3), 223–233.
- Harrison, R. J., & Feinberg, J. M. (2008). FORCinel: An improved algorithm for calculating first-order reversal curve distributions using locally weighted regression smoothing. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(5).
- Heeb, N. V., Saxer, C. J., Forss, A.-M., & Brühlmann, S. (2008). Trends of NO-, NO₂-, and NH₃-emissions from gasoline-fueled Euro-3-to Euro-4-passenger cars. *Atmospheric Environment*, 42(10), 2543–2554.
- Hemming, V., Burgman, M. A., Hanea, A. M., McBride, M. F., & Wintle, B. C. (2018). A practical guide to structured expert elicitation using the IDEA protocol. *Methods in Ecology and Evolution*, 9(1), 169–180.
- Herman-Saffar, O. (2021, junho 27). *An Approach for Choosing Number of Clusters for K-Means*. Towards Data Science. <https://medium.com/towards-data-science/an-approach-for-choosing-number-of-clusters-for-k-means-c28e614ecb2c>
- Hersbach, H., Bell, B., Berrisford, P., Hirahara, S., Horányi, A., Muñoz-Sabater, J., Nicolas, J., Peubey, C., Radu, R., & Schepers, D. (2020). The ERA5 global reanalysis. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 146(730), 1999–2049.
- Hestenes, M. R., & Stiefel, E. (1952). Methods of conjugate gradients for solving linear systems. *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 49(6), 409–436.

- Hetem, I. G., & Andrade, M. de F. (2014). *Quantificação da contribuição veicular para as concentrações atmosféricas de material particulado fino e Black Carbon em São Paulo*.
- Hethnawi, A., Kashif, O., Jeong, R., Sagala, F., Hashlamoun, K., Manasrah, A. D., & Nassar, N. N. (2023). Green synthesis of novel titanomagnetite nanoparticles for oil spill cleanup. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 664, 131191.
- HFML. (2023, novembro 1). *Levitation explained*. Radboud University. <https://www.ru.nl/hfml/research/levitation-explained/>
- Hsu, Y., Divita, F., & Dorn, J. (2014). SPECIATE Version 4.4 Database Development Documentation. *Washington, DC*.
- Hulskotte, J. H. J., Roskam, G. D., & Van Der Gon, H. A. C. D. (2014). Elemental composition of current automotive braking materials and derived air emission factors. *Atmospheric environment*, 99, 436–445.
- Kaiser, H. F. (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika*, 23(3), 187–200.
- Kamigauti, L. Y., Fontenelle, A. L., Coutinho, F., de Ávila, A. M. H., & Peyerl, D. (2023). The Main Challenges of the Brazilian Energy Governance for the Mitigation and Adaptation to Climate Change. Em *Energy Transition in Brazil* (p. 227–244). Springer.
- King, J., Banerjee, S. K., Marvin, J., & Özdemir, Ö. (1982). A comparison of different magnetic methods for determining the relative grain size of magnetite in natural materials: some results from lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 59(2), 404–419.
- Kingma, D. P., & Welling, M. (2013). Auto-encoding variational bayes. *arXiv preprint arXiv:1312.6114*.
- Krecl, P., Targino, A. C., Landi, T. P., & Ketznel, M. (2018). Determination of black carbon, PM_{2.5}, particle number and NO_x emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development. *Atmospheric Environment*, 186, 229–240.
- Kumar, P., Morawska, L., Martani, C., Biskos, G., Neophytou, M., Di Sabatino, S., Bell, M., Norford, L., & Britter, R. (2015). The rise of low-cost sensing for managing air pollution in cities. *Environment international*, 75, 199–205.
- Leite, A. da S., Léon, J.-F., Macouin, M., Rousse, S., Trindade, R. I. F. da, Proietti, A., Drigo, L., Antonio, P. Y. J., Akpo, A. B., & Yoboué, V. (2021). PM_{2.5} magnetic properties in relation to urban combustion sources in southern west africa. *Atmosphere*, 12(4), 496.
- Leite, A. da S., Rousse, S., Léon, J., Trindade, R. I. F., Haoues-Jouve, S., Carvalho, C., Dias-Alves, M., Proietti, A., Nardin, E., & Macouin, M. (2022). Barking up the right tree: Using tree bark to track airborne particles in school environment and link science to society. *GeoHealth*, 6(9).
- Leite, A. S., Mendonça, C. A., Moraes, P. L. A., & Ustra, A. T. (2018). A procedure for quantitative characterization of superparamagnetic minerals in environmental magnetism. *Geophysical Journal International*, 215(3), 1974–1984.

- Leite, C. C., de Jesus, A., Kolling, L., Ferrão, M. F., Samios, D., & Silva, M. M. (2018). Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *142*, 62–67.
- Lin, C.-C., Chen, S.-J., Huang, K.-L., Hwang, W.-I., Chang-Chien, G.-P., & Lin, W.-Y. (2005). Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. *Environmental Science & Technology*, *39*(21), 8113–8122.
- Lin, L., Lee, M. L., & Eatough, D. J. (2010). Review of recent advances in detection of organic markers in fine particulate matter and their use for source apportionment. *Journal of the Air & Waste Management Association*, *60*(1), 3–25.
- Liu, C., Chen, R., Sera, F., Vicedo-Cabrera, A. M., Guo, Y., Tong, S., Coelho, M. S. Z. S., Saldiva, P. H. N., Lavigne, E., & Matus, P. (2019). Ambient particulate air pollution and daily mortality in 652 cities. *New England Journal of Medicine*, *381*(8), 705–715.
- Locosselli, G. M., Moreira, T. C. L., Chacón-Madrid, K., Arruda, M. A. Z., de Camargo, E. P., Kamigauti, L. Y., da Trindade, R. I. F., de Fátima Andrade, M., de André, C. D. S., & de André, P. A. (2020). Spatial-temporal variability of metal pollution across an industrial district, evidencing the environmental inequality in São Paulo. *Environmental pollution*, *263*, 114583.
- Maher, B. A. (2019). Airborne magnetite-and iron-rich pollution nanoparticles: potential neurotoxicants and environmental risk factors for neurodegenerative disease, including Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's Disease*, *71*(2), 361–375.
- Maher, B. A., Ahmed, I. A. M., Karloukovski, V., MacLaren, D. A., Foulds, P. G., Allsop, D., Mann, D. M. A., Torres-Jardón, R., & Calderon-Garciduenas, L. (2016). Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *113*(39), 10797–10801.
- Manifesto, A. (2001). *Manifesto for agile software development*.
- Marr, L. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Miguel, A. H., Hering, S. V., & Hammond, S. K. (1999). Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environmental science & technology*, *33*(18), 3091–3099.
- Martin, M. A. B., & Juliani, C. (2000). *Geologia, petrografia e metamorfismo dos Grupos Serra do Itaberaba e São Roque a noroeste da cidade de São Paulo (SP)* [Mestrado]. Universidade de São Paulo.
- Martins, L. D., Andrade, M. F., Freitas, E. D., Pretto, A., Gatti, L. V., Albuquerque, É. L., Tomaz, E., Guardani, M. L., Martins, M. H. R. B., & Junior, O. M. A. (2006). Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. *Environmental science & technology*, *40*(21), 6722–6729.
- Martins, M., Fatigati, F., Vespoli, T., Martins, L., Pereira, L., Saldiva, P., & Braga, A. (2004). Influence of socioeconomic conditions on air pollution adverse health effects in elderly people: an analysis of six regions in Sao Paulo, Brazil. *Journal of Epidemiology and Community Health*, *58*(1), 41.

- Matějovský, L., Macák, J., Pospíšil, M., Staš, M., Baroš, P., & Krausová, A. (2018). Study of corrosion effects of oxidized ethanol–gasoline blends on metallic materials. *Energy & Fuels*, 32(4), 5145–5156.
- Matschullat, J. (2000). Arsenic in the geosphere—a review. *Science of the Total Environment*, 249(1–3), 297–312.
- Matsumoto, A., Sugiura, T., Kobashi, M., & Yamamoto, S. (2020). Preparation and Magnetic Properties of Nano-Sized Iron Powder Particles Coated with Silica Film by Calcium Hydride Reduction Method. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 61(7), 1404–1408.
- Maxbauer, D. P., Feinberg, J. M., & Fox, D. L. (2016). MAX UnMix: A web application for unmixing magnetic coercivity distributions. *Computers & Geosciences*, 95, 140–145.
- McDonald, J. D., Barr, E. B., & White, R. K. (2004). Design, characterization, and evaluation of a small-scale diesel exhaust exposure system. *Aerosol Science and Technology*, 38(1), 62–78.
- McDonald, J. D., Costanzo, J., Barr, E. B., Mauderly, J. L., Schauer, J. J., Zielinska, B., Sagebiel, J. C., Chow, J. C., Grosjean, D., & Grosjean, E. (2001). Characterization of laboratory exposure atmospheres for health effects studies. *Published by CD-ROM in the Proceedings of Air and Waste Management Annual Conference, Orlando, FL, June, 24–28.*
- Miraglia, S. G. E. K., Saldiva, P. H. N., & Böhm, G. M. (2005). An evaluation of air pollution health impacts and costs in São Paulo, Brazil. *Environmental management*, 35, 667–676.
- Morgan, C. J. (2017). Use of proper statistical techniques for research studies with small samples. *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology*, 313(5), L873–L877.
- Muxworthy, A. R., Schmidbauer, E., & Petersen, N. (2002). Magnetic properties and Mössbauer spectra of urban atmospheric particulate matter: a case study from Munich, Germany. *Geophysical Journal International*, 150(2), 558–570.
- Néel, L. (1955). Some theoretical aspects of rock-magnetism. *Advances in physics*, 4(14), 191–243.
- Nogueira, T., Kamigauti, L. Y., Pereira, G. M., Gavidia-Calderon, M. E., Ibarra-Espinosa, S., Oliveira, G. L. de, Miranda, R. M. de, Vasconcellos, P. de C., Freitas, E. D. de, & Andrade, M. de F. (2021). Evolution of vehicle emission factors in a megacity affected by extensive biofuel use: results of tunnel measurements in São Paulo, Brazil. *Environmental Science & Technology*, 55(10), 6677–6687.
- Norris, G., Duvall, R., Brown, S., & Bai, S. (2014). EPA positive matrix factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide. *US Environmental Protection Agency. National Expo Res Lab Res Triangle Park: Petaluma*, 1–136.
- Nory, R. M., Figueiredo, A. M. G., Souto-Oliveira, C. E., & Babinski, M. (2021). Urban contamination sources in tunnel dusts from São Paulo city: elemental and isotopic characterization. *Atmospheric Environment*, 254, 118188.

- Omidvarborna, H., Kumar, P., & Tiwari, A. (2020). 'EnvilutionTM' chamber for performance evaluation of low-cost sensors. *Atmospheric Environment*, 223, 117264.
- Oyama, B. S., & Andrade, M. D. F. (2010). *Application of Positive Matrix Factorization for atmospheric aerosols sources identification in Sao Paulo city*. American Meteorological Society.
- Paatero, P. (1999). The multilinear engine—a table-driven, least squares program for solving multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 8(4), 854–888.
- Paatero, P., & Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2), 111–126.
- Patel, R. (2019). *Detailed air quality modelling and source apportionment*. https://www.reigate-banstead.gov.uk/download/downloads/id/6369/surrey_wide_air_quality_modelling.pdf
- Peltier, R. E., Castell, N., Clements, A. L., Dye, T., Hüglin, C., Kroll, J. H., Lung, S.-C. C., Ning, Z., Parsons, M., & Penza, M. (2021). *An Update on Low-cost Sensors for the Measurement of Atmospheric Composition, December 2020*.
- Pereira, G. M., da Silva Caumo, S. E., Grandis, A., do Nascimento, E. Q. M., Correia, A. L., Barbosa, H. de M. J., Marcondes, M. A., Buckeridge, M. S., & de Castro Vasconcellos, P. (2021). Physical and chemical characterization of the 2019 “black rain” event in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 248, 118229.
- Pereira, G. M., Kamigauti, L. Y., Nogueira, T., Gavidia-Calderón, M. E., Dos Santos, D. M., Evtugina, M., Alves, C., de Castro Vasconcellos, P., Freitas, E. D., & de Fatima Andrade, M. (2023). Emission factors for a biofuel impacted fleet in South America’s largest metropolitan area. *Environmental Pollution*, 331, 121826.
- Pereira, G. M., Nogueira, T., Kamigauti, L. Y., Dos Santos, D. M., Nascimento, E. Q. M., Martins, J. V., Vicente, A., Artaxo, P., Alves, C., & de Castro Vasconcellos, P. (2023). Particulate matter fingerprints in biofuel impacted tunnels in South America’s largest metropolitan area. *Science of The Total Environment*, 856, 159006.
- Pereira, G. M., Teinilä, K., Custódio, D., Gomes Santos, A., Xian, H., Hillamo, R., Alves, C. A., Bittencourt de Andrade, J., Olímpio da Rocha, G., & Kumar, P. (2017). Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(19), 11943–11969.
- Pérez-Martínez, P. J., Miranda, R. M., Nogueira, T., Guardani, M. L., Fornaro, A., Ynoue, R., & Andrade, M. F. (2014). Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 11, 2155–2168.
- Pernigotti, D., Belis, C. A., & Spano, L. (2016). SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. *Atmospheric Pollution Research*, 7(2), 307–314.

- Piscitello, A., Bianco, C., Casasso, A., & Sethi, R. (2021). Non-exhaust traffic emissions: Sources, characterization, and mitigation measures. *Science of the Total Environment*, 766, 144440.
- Power, M. C., Weisskopf, M. G., Alexeeff, S. E., Coull, B. A., Spiro III, A., & Schwartz, J. (2011). Traffic-related air pollution and cognitive function in a cohort of older men. *Environmental health perspectives*, 119(5), 682–687.
- Provérbio Japonês*. ([s.d.]).
- Pulles, T., van der Gon, H. D., Appelman, W., & Verheul, M. (2012). Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. *Atmospheric Environment*, 61, 641–651.
- Rasking, L., Vanbrabant, K., Bové, H., Plusquin, M., De Vusser, K., Roels, H. A., & Nawrot, T. S. (2022). Adverse effects of fine particulate matter on human kidney functioning: a systematic review. *Environmental Health*, 21(1), 1–24.
- Ribeiro, N. M., Pinto, A. C., Quintella, C. M., Da Rocha, G. O., Teixeira, L. S. G., Guarieiro, L. L. N., do Carmo Rangel, M., Veloso, M. C. C., Rezende, M. J. C., & Serpa da Cruz, R. (2007). The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: a review. *Energy & fuels*, 21(4), 2433–2445.
- Roberts, A. P., Pike, C. R., & Verosub, K. L. (2000). First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 105(B12), 28461–28475.
- Roberts, A. P., Tauxe, L., Heslop, D., Zhao, X., & Jiang, Z. (2018). A critical appraisal of the “Day” diagram. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(4), 2618–2644.
- Robertson, D. J., & France, D. E. (1994). Discrimination of remanence-carrying minerals in mixtures, using isothermal remanent magnetisation acquisition curves. *Physics of the Earth and Planetary interiors*, 82(3–4), 223–234.
- Royce, W. W. (1987). Managing the development of large software systems: concepts and techniques. *Proceedings of the 9th international conference on Software Engineering*, 328–338.
- Salvo, A. (2018). Flexible fuel vehicles, less flexible minded consumers: Price information experiments at the pump. *Journal of Environmental Economics and Management*, 92, 194–221.
- Sanches, T. R., Parra, A. C., Sun, P., Graner, M., Itto, L. Y. U., Butter, L., Claessen, N., Roelofs, J. J. T. H., Florquin, S., & Veras, M. M. (2023). Air Pollution Aggravates Renal Ischemia-Reperfusion-Induced Acute Kidney Injury. *bioRxiv*, 2023–2028.
- Sánchez-Ccoyllo, O. R., & de Fatima Andrade, M. (2002). The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 116(2), 257–263.
- Sánchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, R. Y., Martins, L. D., Astolfo, R., Miranda, R. M., Freitas, E. D., Borges, A. S., Fornaro, A., Freitas, H., & Moreira, A. (2009). Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental monitoring and assessment*, 149, 241–249.

- Sant'Anna, L. G., & Valarelli, J. V. (1999). *Geologia, mineralogia e gênese das esmectitas dos depósitos paleogênicos do Rift Continental do Sudeste do Brasil* [Doutorado]. Universidade de São Paulo.
- Seifi, M., Yunesian, M., Naddafi, K., Nabizadeh, R., Dobaradaran, S., Ziyarati, M. T., Nazmara, S., Yekaninejad, M. S., & Mahvi, A. H. (2022). Exposure to ambient air pollution and socio-economic status on intelligence quotient among schoolchildren in a developing country. *Environmental Science and Pollution Research*, 29, 2024–2034.
- Shu, J., Dearing, J. A., Morse, A. P., Yu, L., & Li, C. (2000). Magnetic properties of daily sampled total suspended particulates in Shanghai. *Environmental science & technology*, 34(12), 2393–2400.
- Silva, F. C. da, Bergamasco, A. F., & Vendite, L. L. (2007). Modelos de transferência de metal pesado na cana-de-açúcar adubada com composto de lixo urbano. *Engenharia Agrícola*, 27, 119–128.
- Singh, H., & Williams, P. S. (2021). A Guide to the Project Management Body of Knowledge: PMBOK (®) Guide. *Project Management Institute*.
- Souto-Oliveira, C. E., Kamigauti, L. Y., Andrade, M. de F., & Babinski, M. (2021). Improving source apportionment of urban aerosol using multi-isotopic fingerprints (MIF) and positive matrix factorization (PMF): cross-validation and new insights. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 623915.
- Spasov, S., Egli, R., Heller, F., Nourgaliev, D. K., & Hannam, J. (2004). Magnetic quantification of urban pollution sources in atmospheric particulate matter. *Geophysical Journal International*, 159(2), 555–564.
- Stern, N. H. (2007). *The economics of climate change: the Stern review*. Cambridge University Press.
- Stevenson, T. (2022). *2022 Air Quality Annual Status Report*. https://www.woking.gov.uk/sites/default/files/documents/environmental-services/pollution/Woking%20Air%20Quality%20Report_2022_Final.pdf
- Surrey County Council. (2021). *Air Quality - Surrey Deliverables*. <https://surreycc.maps.arcgis.com/apps/webappviewer/index.html?id=43910ffb100248ed972115b7a9b49d20>
- Suzuki, C. Y., Ferri, S., Santos, C. R. G., Lopes, F. M., Azevedo, A. M., & Daibert, R. (2011). Considerações sobre pavimentos de passagens subterrâneas e túneis viários urbanos. *Revista Pavimentação*, 5(19), 14–30.
- Tadic, M., Panjan, M., Damjanovic, V., & Milosevic, I. (2014). Magnetic properties of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles prepared by hydrothermal synthesis method. *Applied Surface Science*, 320, 183–187.
- Tauxe, L. (2010). *Essentials of paleomagnetism*. Univ of California Press.
- Thakar, C. M., Parkhe, S. S., Jain, A., Phasinam, K., Murugesan, G., & Ventayen, R. J. M. (2022). 3d Printing: Basic principles and applications. *Materials Today: Proceedings*, 51, 842–849.
- Thangavelu, S. K., Ahmed, A. S., & Ani, F. N. (2016). Corrosive characteristics of bioethanol and gasoline blends for metals. *International Journal of Energy Research*, 40(12), 1704–1711.

- Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. *Science of the total environment*, 400(1–3), 270–282.
- Thurstone, L. L. (1947). *Multiple-factor analysis; a development and expansion of The Vectors of Mind*.
- Tsai, T.-L., Lin, Y.-T., Hwang, B.-F., Nakayama, S. F., Tsai, C.-H., Sun, X.-L., Ma, C., & Jung, C.-R. (2019). Fine particulate matter is a potential determinant of Alzheimer's disease: A systemic review and meta-analysis. *Environmental research*, 177, 108638.
- U.S. EPA. (1993). *Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH)* (Vol. 600). Environmental Criteria and Assessment Office, Office of Health and Environmental Assessment.
- USEPA. (2002). Health assessment document for diesel engine exhaust. Em *National Center for Environmental Assessment OoRaD* (Vol. 2002). EPA Washington, DC.
- Van Loan, C. F., & Golub, G. (1996). Matrix computations (Johns Hopkins studies in mathematical sciences). *Matrix Computations*, 5. http://www.ama008.cn/math_%CA%FD%D1%A7/Matrix%20Compute.pdf
- 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. (2010). Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment*, 408(23), 5836–5844.
- Velicer, W. F. (1976). Determining the number of components from the matrix of partial correlations. *Psychometrika*, 41, 321–327.
- Villeneuve, P. J., Parent, M.-É., Sahni, V., Johnson, K. C., & Group, C. C. R. E. R. (2011). Occupational exposure to diesel and gasoline emissions and lung cancer in Canadian men. *Environmental research*, 111(5), 727–735.
- Wang, B., Xia, D., Yu, Y., Chen, H., & Jia, J. (2018). Source apportionment of soil-contamination in Baotou City (North China) based on a combined magnetic and geochemical approach. *Science of the total environment*, 642, 95–104.
- Weckwerth, G. (2001). Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). *Atmospheric environment*, 35(32), 5525–5536.
- Weuve, J., Puett, R. C., Schwartz, J., Yanosky, J. D., Laden, F., & Grodstein, F. (2012). Exposure to particulate air pollution and cognitive decline in older women. *Archives of internal medicine*, 172(3), 219–227.
- WHO. (2020). *The Top 10 Causes of Death*. WHO Geneva, Switzerland.
- Worm, H.-U. (1998). On the superparamagnetic—stable single domain transition for magnetite, and frequency dependence of susceptibility. *Geophysical Journal International*, 133(1), 201–206.
- Xue, J., Yuan, Z., Lau, A. K. H., & Yu, J. Z. (2014). Insights into factors affecting nitrate in PM_{2.5} in a polluted high NO_x environment through hourly observations and size distribution measurements. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 119(8), 4888–4902.

- Yuan, C.-S., Lai, C.-S., Chang-Chien, G.-P., Tseng, Y.-L., & Cheng, F.-J. (2022). Kidney damage induced by repeated fine particulate matter exposure: Effects of different components. *Science of The Total Environment*, *847*, 157528.
- Zhang, G., & Thai, V. V. (2016). Expert elicitation and Bayesian Network modeling for shipping accidents: A literature review. *Safety science*, *87*, 53–62.
- Zwick, W. R., & Velicer, W. F. (1982). Factors Influencing Four Rules For Determining The Number Of Components To Retain. *Multivariate Behavioral Research*, *17*(2), 253–269. https://doi.org/10.1207/s15327906mbr1702_5
- Zwick, W. R., & Velicer, W. F. (1986). Comparison of five rules for determining the number of components to retain. *Psychological Bulletin*, *99*(3), 432–442. <https://doi.org/10.1037/0033-2909.99.3.432>

APÊNDICE A

Neste apêndice encontram-se as figuras e tabelas mencionadas no texto, porém não diretamente apresentadas. As figuras e tabelas estão organizadas por ordem de menção, separadas por seção do texto principal. Sua numeração é em respeito à função no texto principal, com o número da seção/capítulo de menção, precedido por A (letra do apêndice) e seu número. Na versão em PDF do documento, o leitor pode ir para menção da figura ou tabela ao clicar no nome dela (sublinhado).

Material suplementar do capítulo 3.1.1 Os túneis, suas imediações e a geologia local

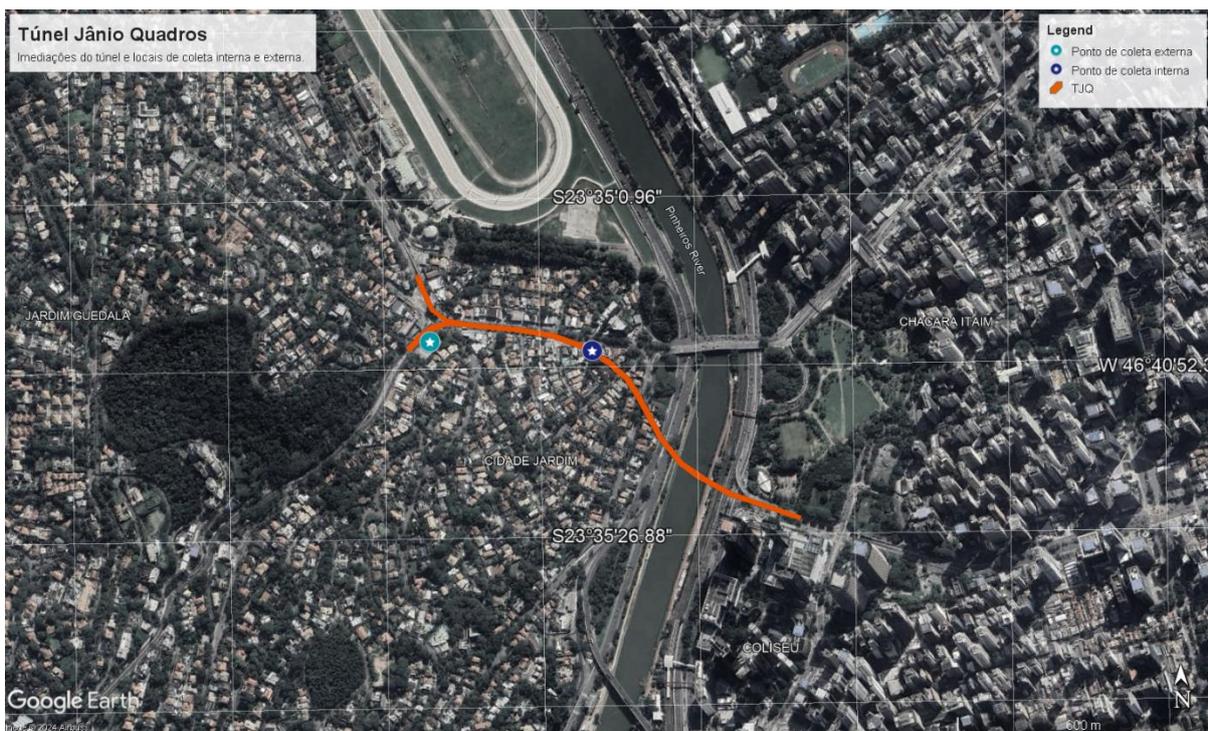


Figura A1-3.1.1. - Mapa cartográfico da localização dos pontos de coleta no TjQ. O mapa encontra-se disponível on-line no link <https://shorturl.at/bHPW9>. Mapa base: Google Earth.



Figura A2-3.1.1 - Mapa cartográfico da localização dos pontos de coleta no TRA. O mapa encontra-se disponível on-line no link <https://shorturl.at/hLX36>. Mapa base: Google Earth.

Material suplementar do capítulo 3.1.2 Os dados químicos e magnéticos

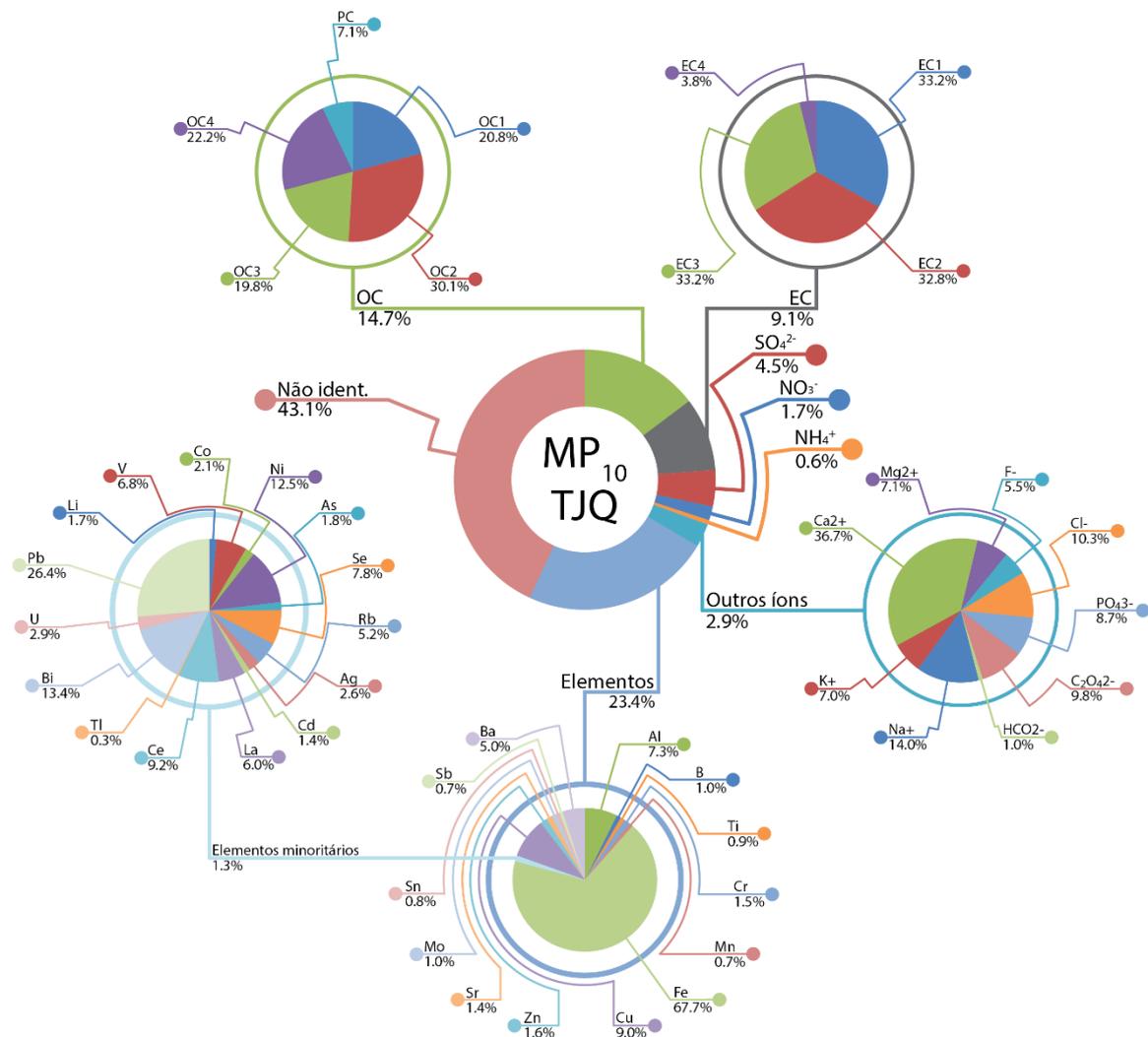


Figura A3-3.1.2 - Descrição da composição química do material particulado emitido internamente aos túneis TJJQ para MP₁₀ durante o Experimento dos Túneis.

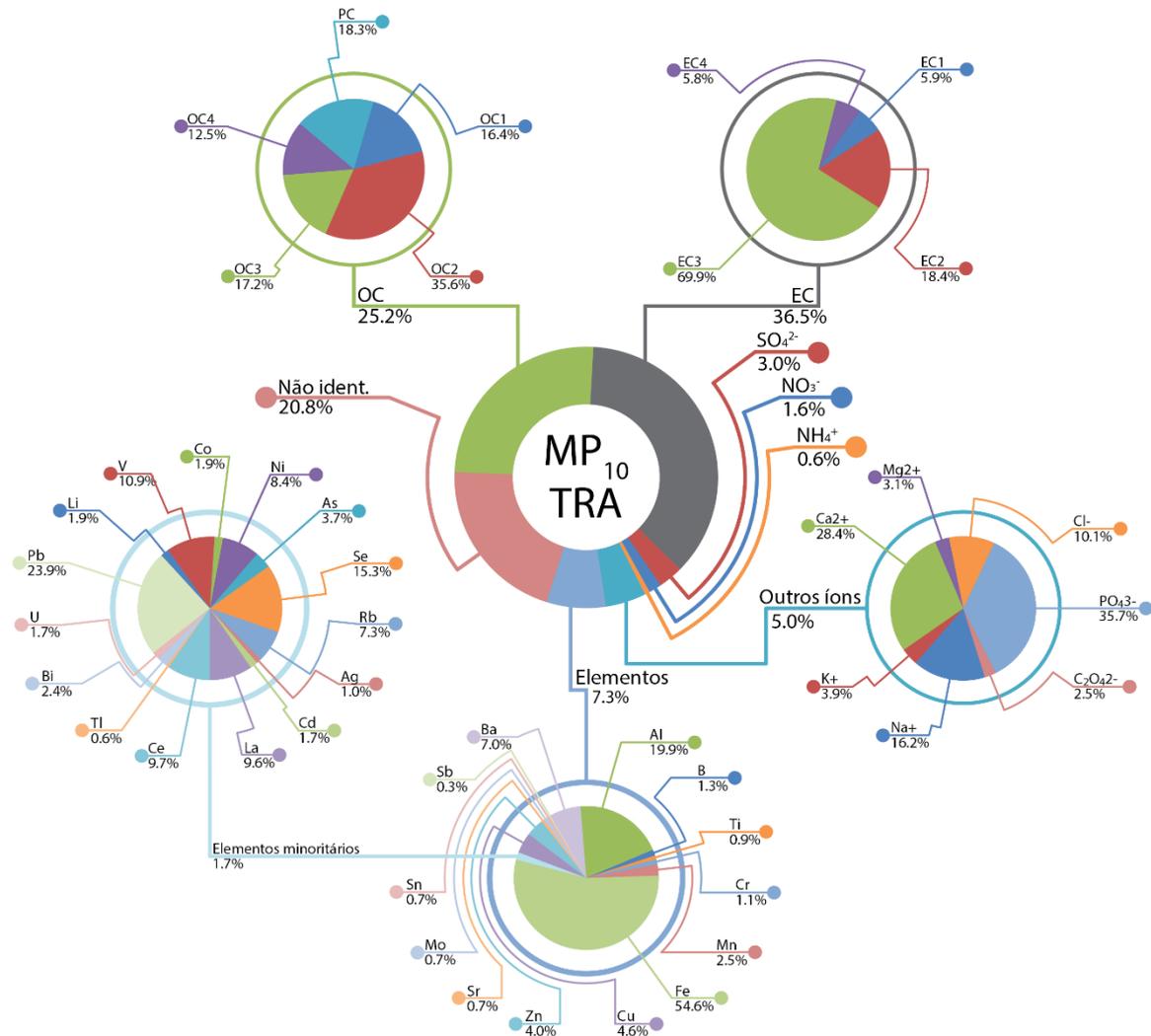


Figura A4-3.1.2 - Descrição da composição química do material particulado emitido internamente aos túneis TRA para MP₁₀ durante o Experimento dos Túneis.

Material suplementar do capítulo 3.3 A composição e origem das emissões veiculares

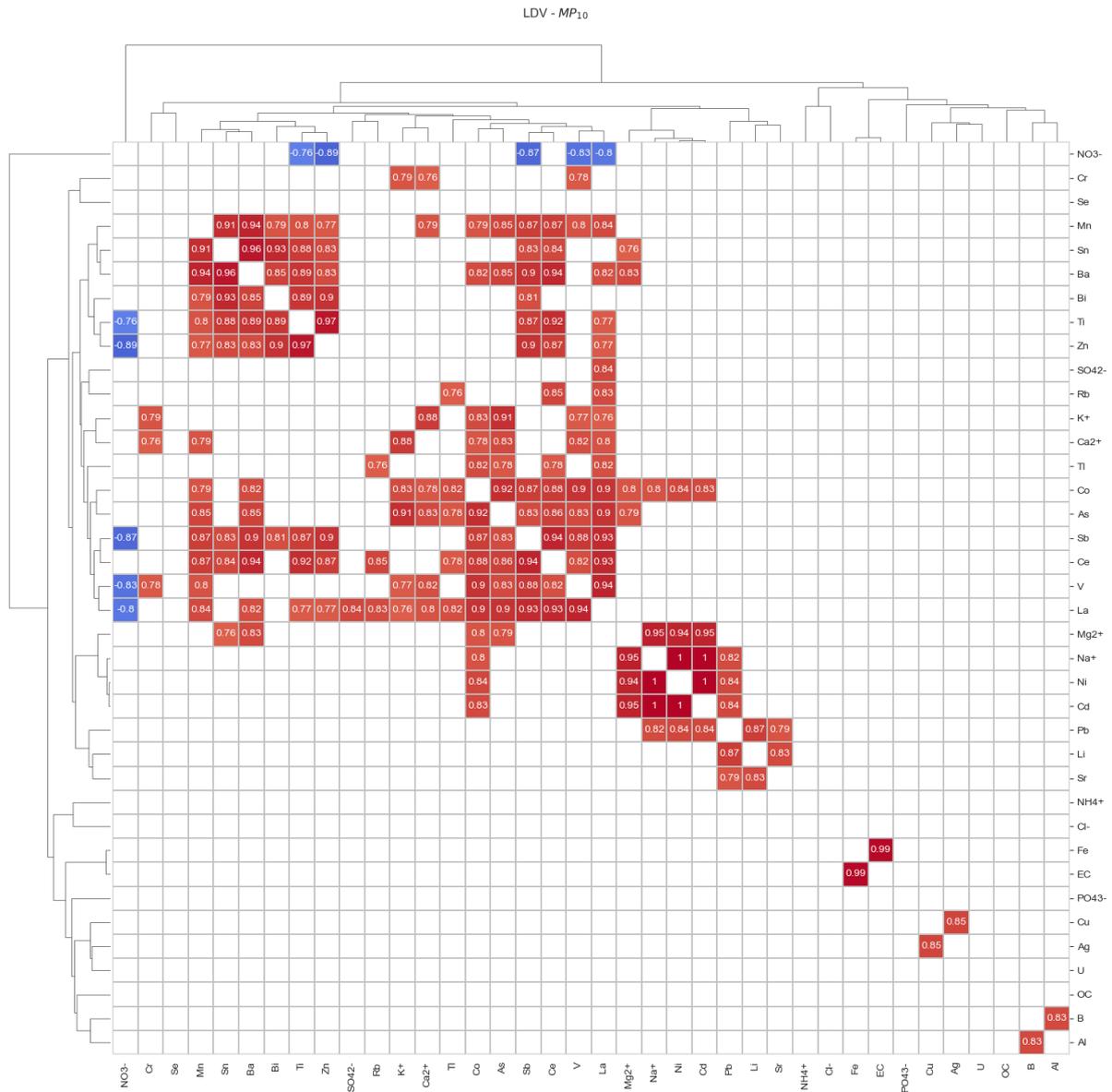


Figura A5-3.3 - Análise de cluster da matriz de correlação das análises químicas do Experimento dos Túneis, para emissão de MP₁₀ por LDVs.

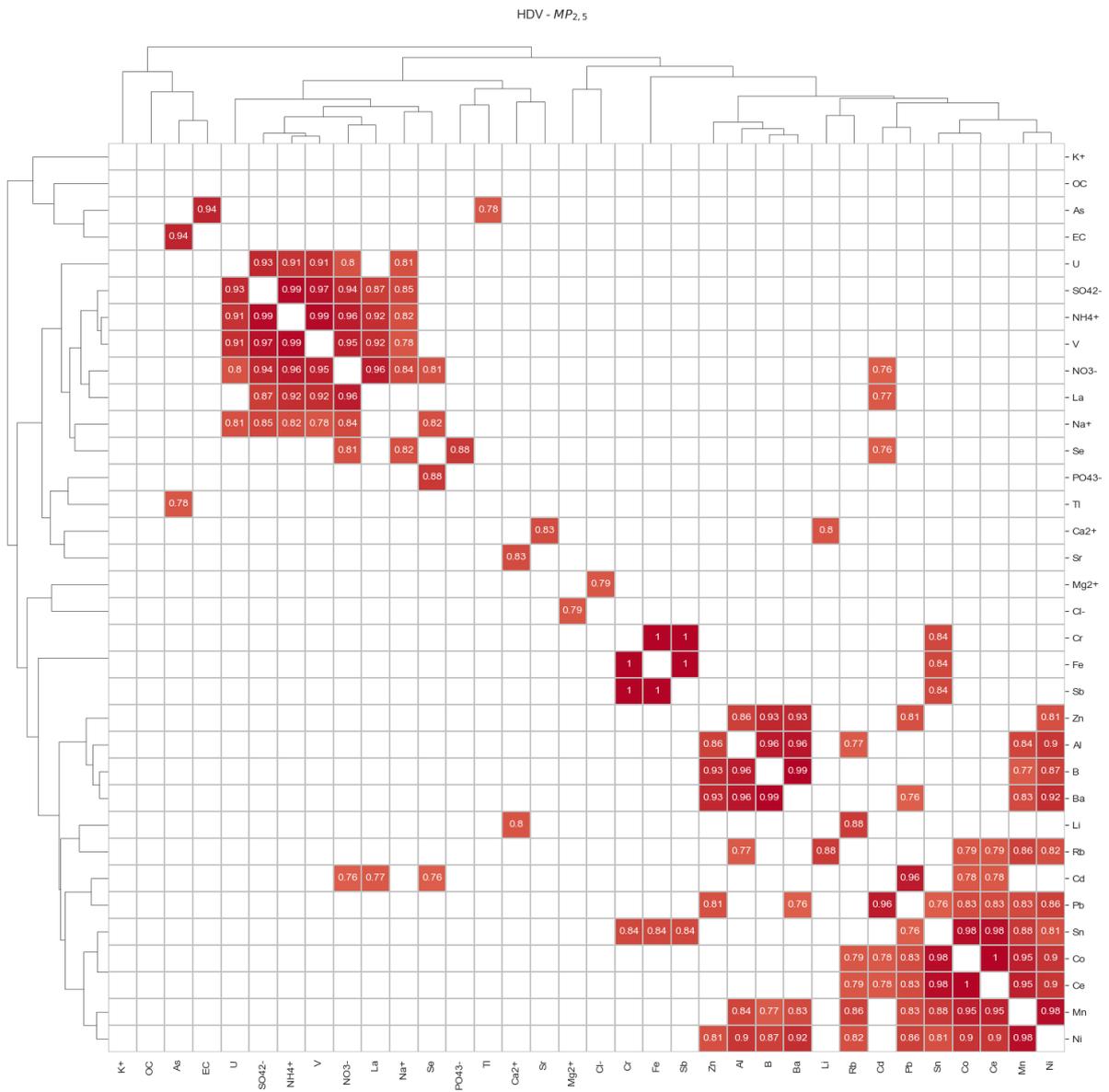


Figura A6-3.3 - Análise de cluster da matriz de correlação das análises químicas do Experimento dos Túneis, para emissão de MP_{2,5} por HDVs.

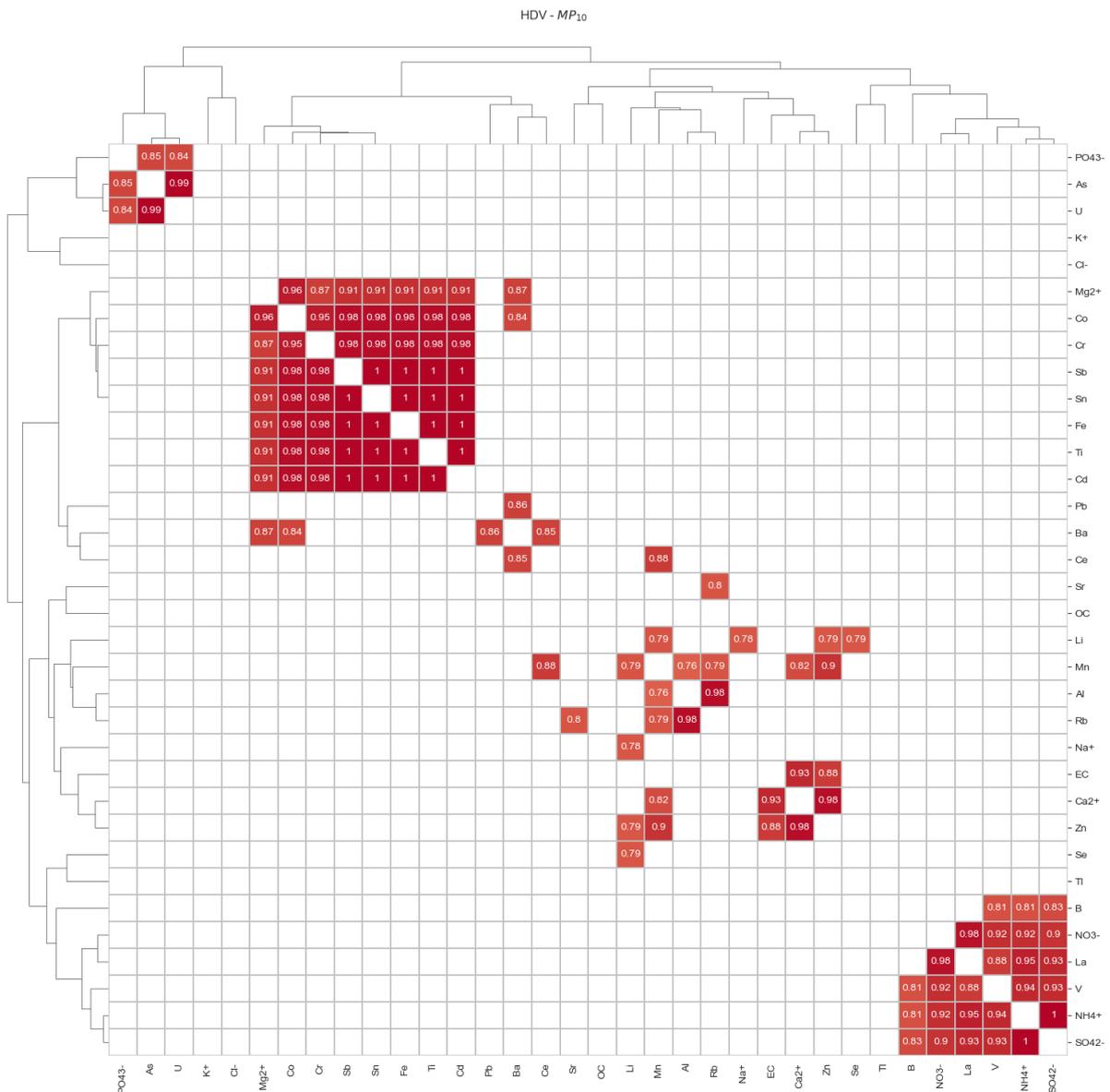
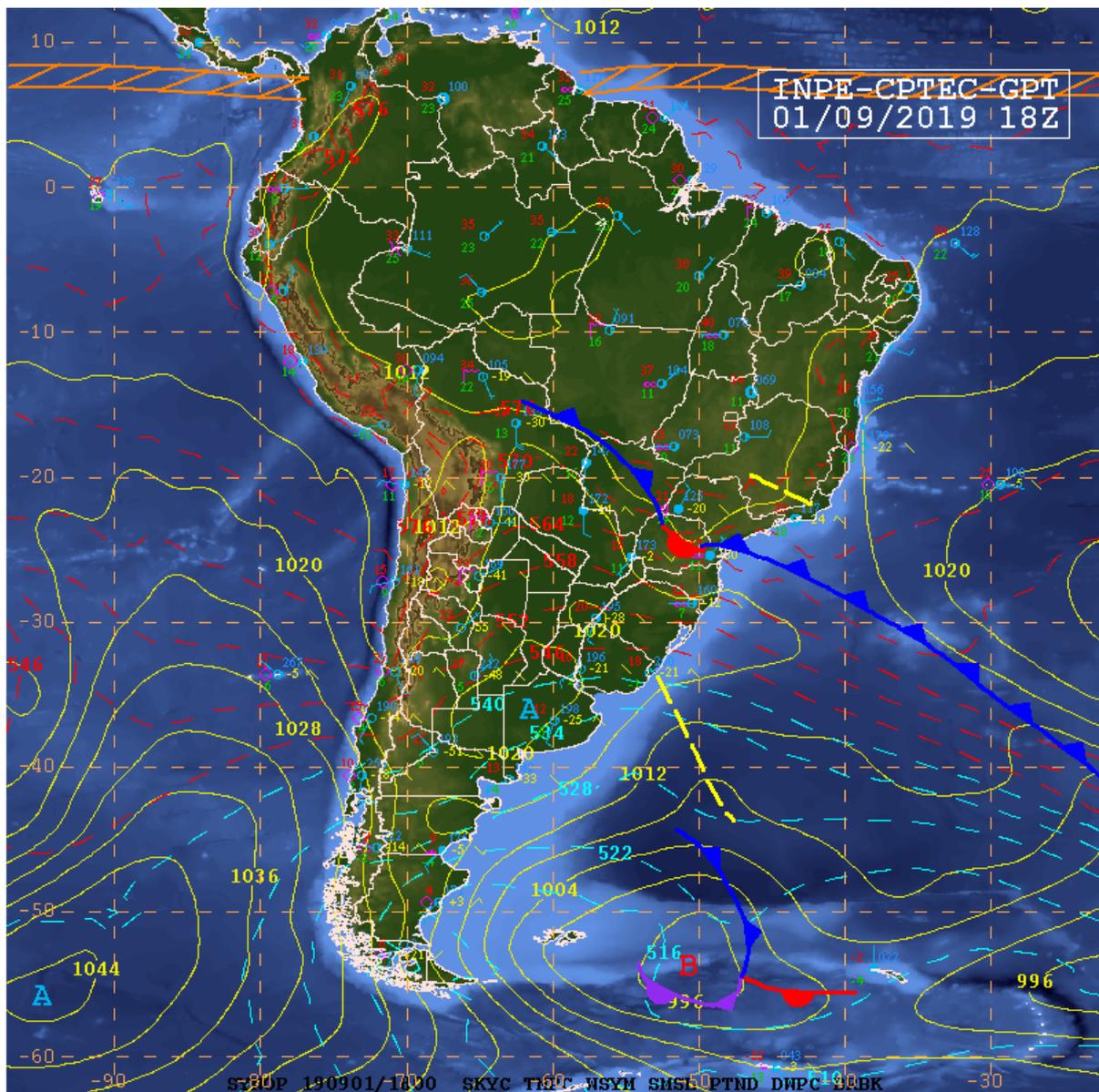
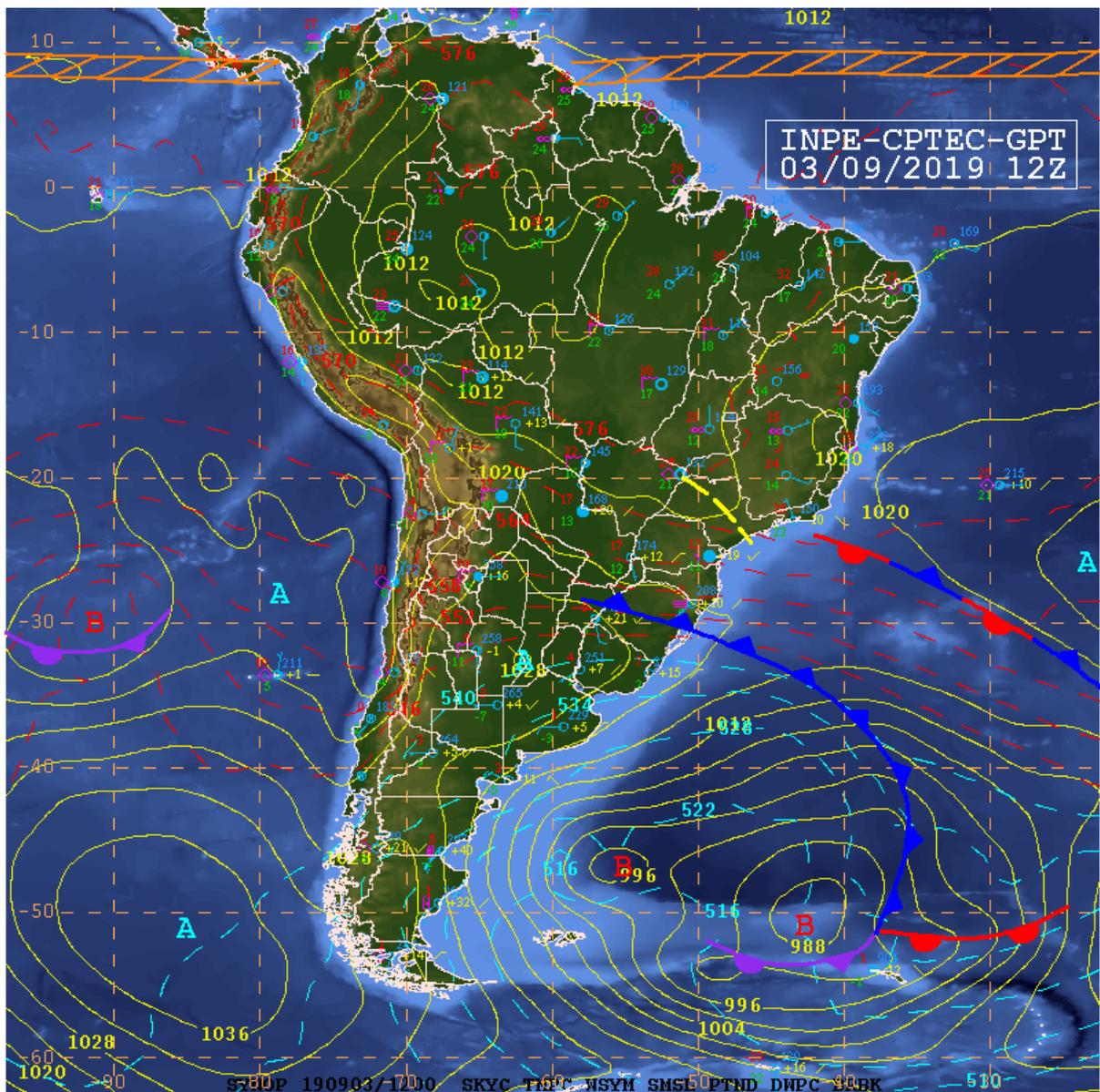


Figura A7-3.3 - Análise de cluster da matriz de correlação das análises químicas do Experimento dos Túneis, para emissão de MP₁₀ por HDVs.

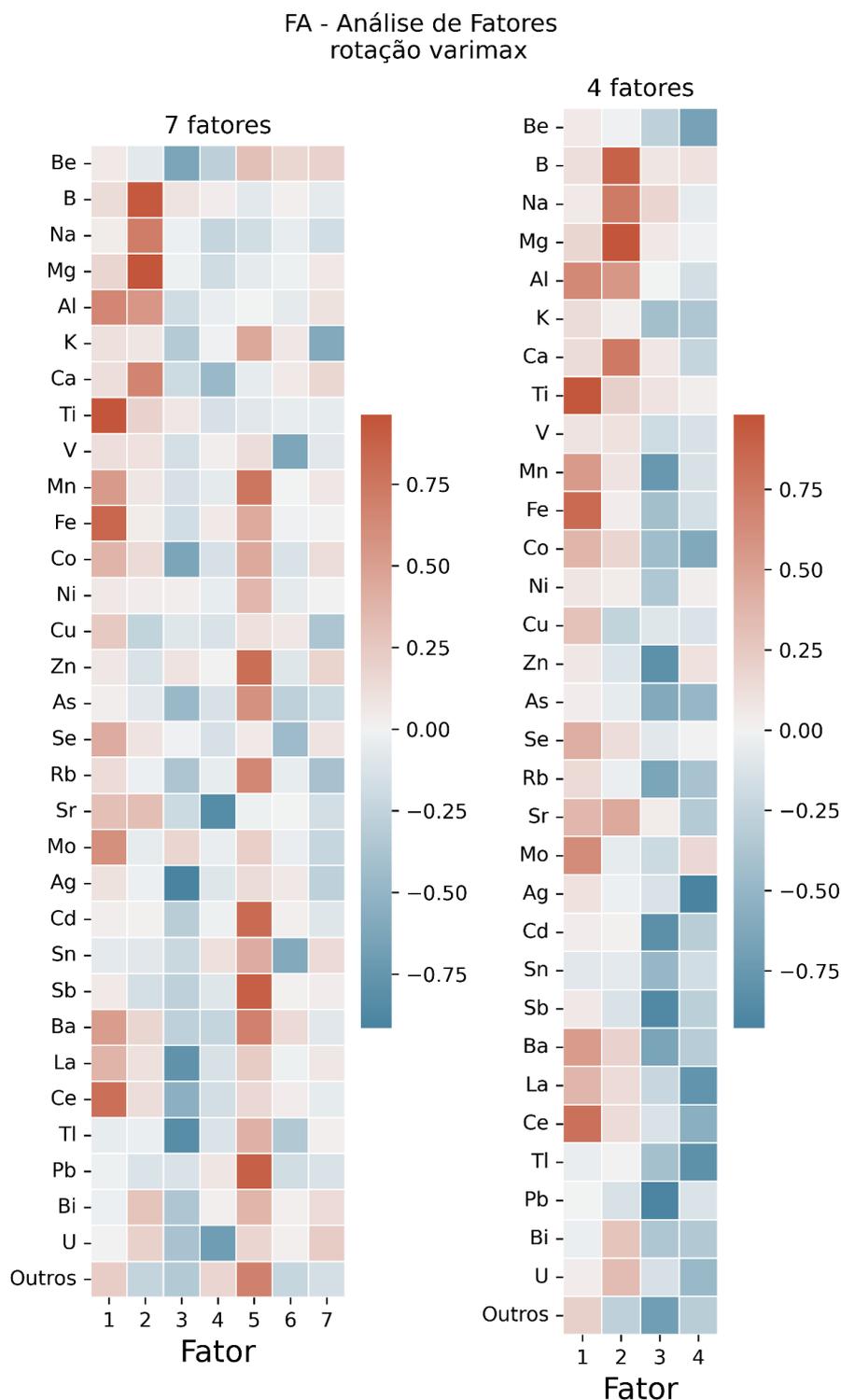


[Figura A9-4.1.1](#) - Carta sinólicas de superfície nos dias de início dos eventos de chuva durante o experimento dos 100 dias. (cont.)



[Figura A10-4.1.1](#) - Carta sinólicas de superfície nos dias de início dos eventos de chuva durante o experimento dos 100 dias.

Material suplementar do capítulo 4.3 As fontes do MP na Cidade Universitária em 2019



[Figura A11-4.3](#) - Análise de fatores (FA) dos dados químicos do Experimento dos 100 dias, calculados para 7 (definido pelo MAP) e 4 (definido pelo VEE) componentes. A FA utilizou a rotação varimax e os dados foram normalizados antes do cálculo.

Abaixo encontram-se as configurações e diagnósticos dos modelos MQ e MQM do PMF, [mencionados no texto principal](#).

Tabela A1-4.3 - Configurações dos modelos de PMF.

	<i>Configuração</i>	<i>Estado</i>
<i>Data</i>	Weak Species	Li, K, V, Cr, As, Se, Ag, Sb, PM2.5
	Bad Species	B
	Extra Modeling Uncertainty	1%
<i>Base Model Runs</i>	Number of Runs	20
	Number of Factors	6
	Seed Number	42
<i>Base Model Displacement Method</i>	Selected Base Run	3
<i>Base Model Bootstrap Method</i>	Selected Base Run	3
	Block Size	5
	Number of Bootstraps	100
	Min. Correlation R-Value	0.6
<i>Base Model BS-DISP Method</i>	Species	Cu, Rb

Tabela A2-4.3 - Mapeamento do Bootstrap do MQ.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	Não mapeado
Fator 1	99	0	0	0	0	0	1
Fator 2	1	78	2	1	1	9	0
Fator 3	4	1	76	0	1	7	11
Fator 4	0	0	1	95	0	3	1
Fator 5	1	1	0	0	92	2	4
Fator 6	0	0	2	1	0	96	1

Tabela A3-4.3 - Tabela resumo do Displacement do MQ.

0	-3.287				
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

Tabela A4-4.3 - Tabela resumo do BS-DISP do MQ.

89	-36.323	9	1	2	
0	0	2	2	0	0
0	0	2	2	0	0
0	0	2	2	0	0
0	1	2	3	0	0

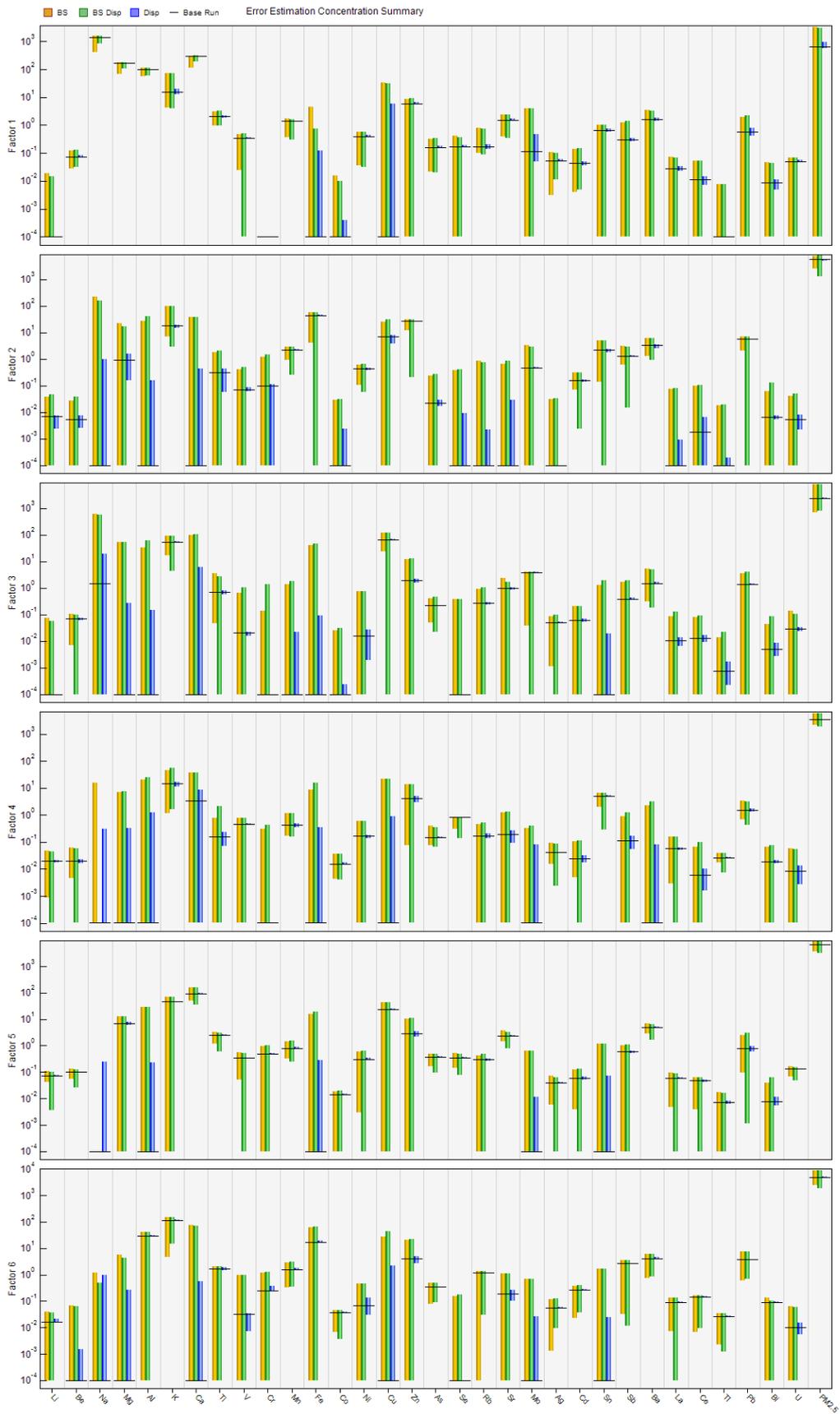


Figura A12-4.3 - Resumo das estimativas de erro do PMF, MQ.

Tabela A5-4.3 - Mapeamento do Fpeak Bootstrap do MQ.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	Não mapeado
Fator 1	99	0	0	0	0	0	1
Fator 2	1	78	2	1	1	9	0
Fator 3	4	1	76	0	1	7	11
Fator 4	0	0	1	95	0	3	1
Fator 5	1	1	0	0	92	2	4
Fator 6	0	0	2	1	0	96	1

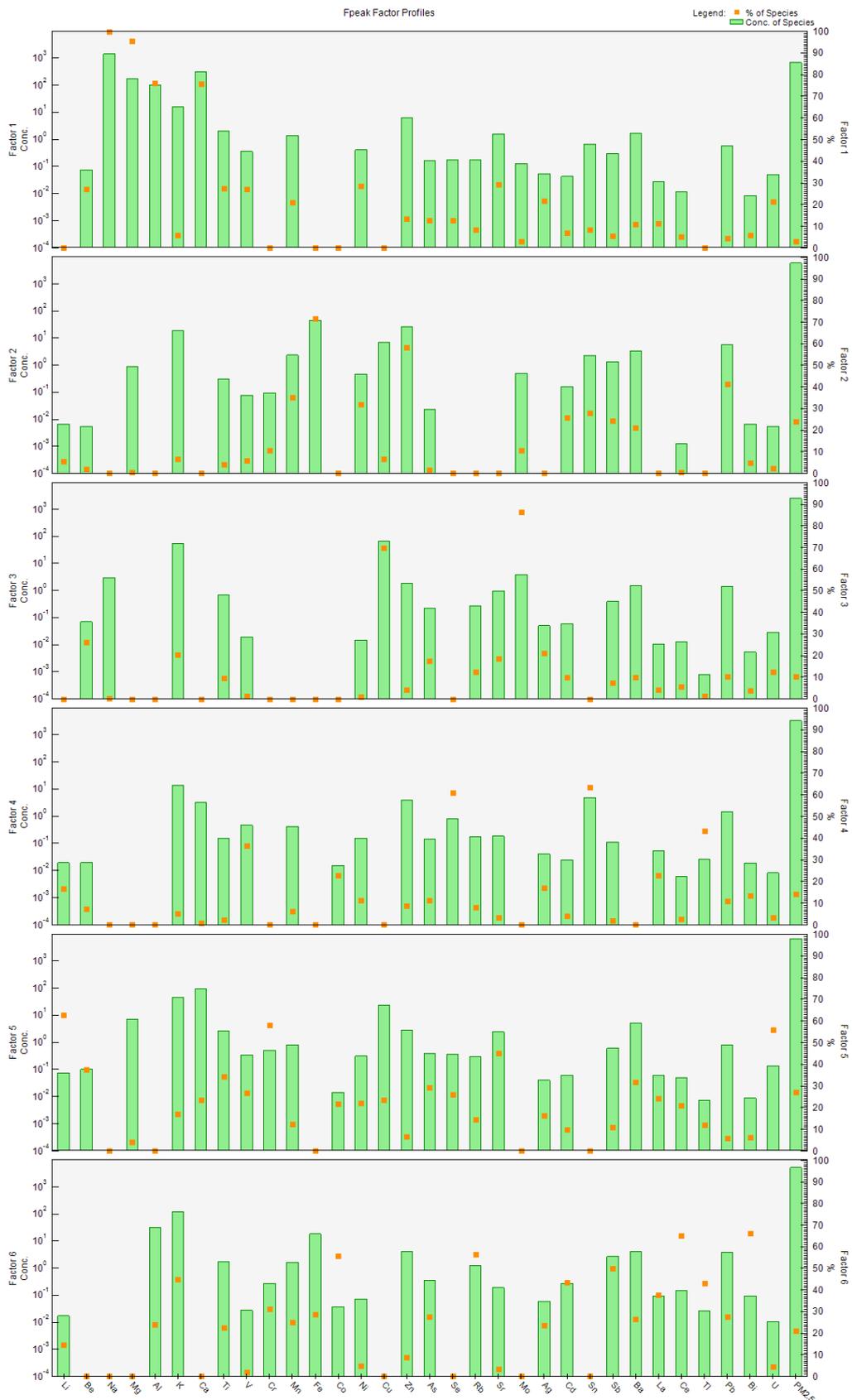


Figura A13-4.3 - Resultado do Fpeak do MQ com -0.3 de strength.

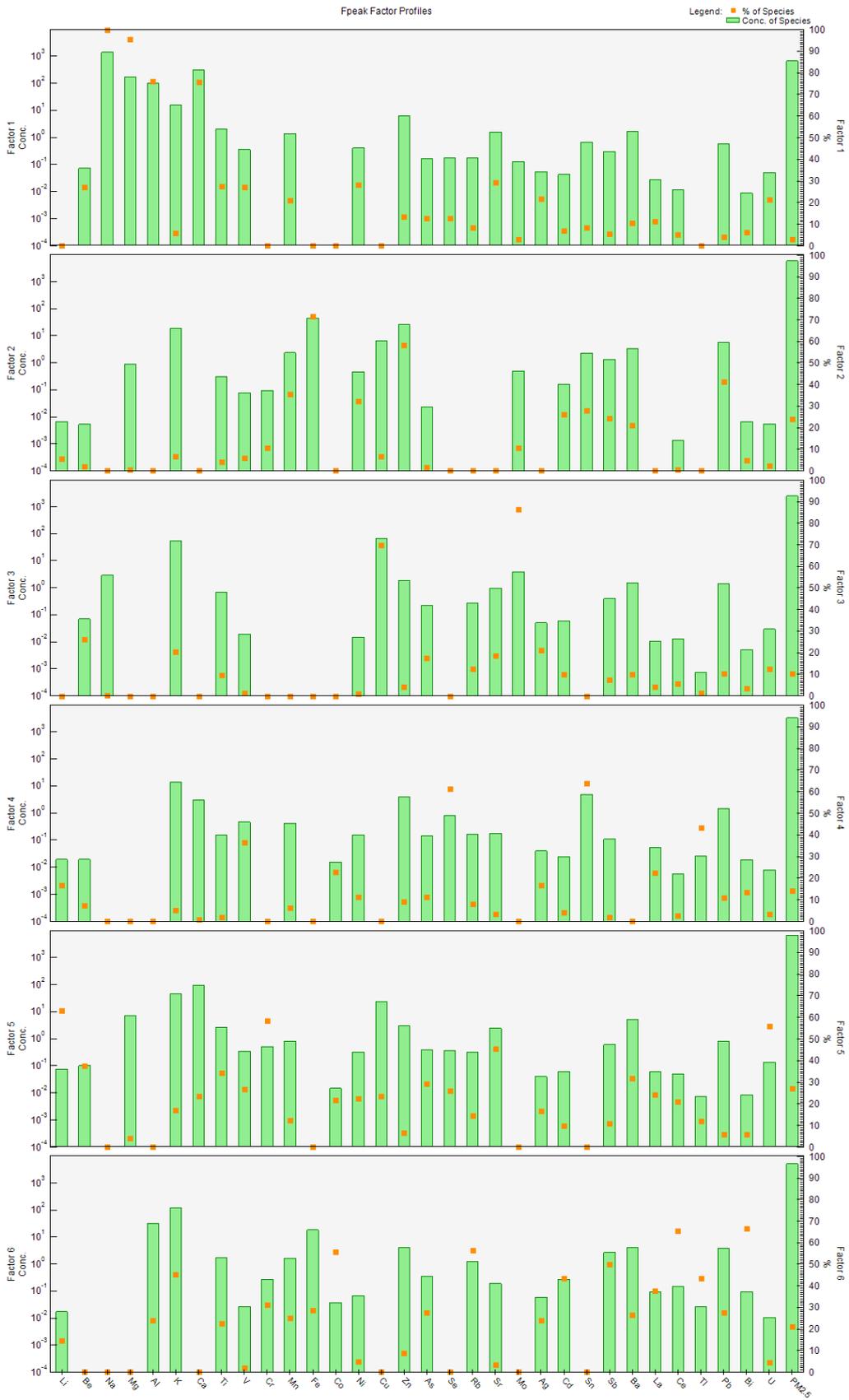


Figura A14-4.3 - Resultado do Fpeak do MQ com +0.3 de strength.

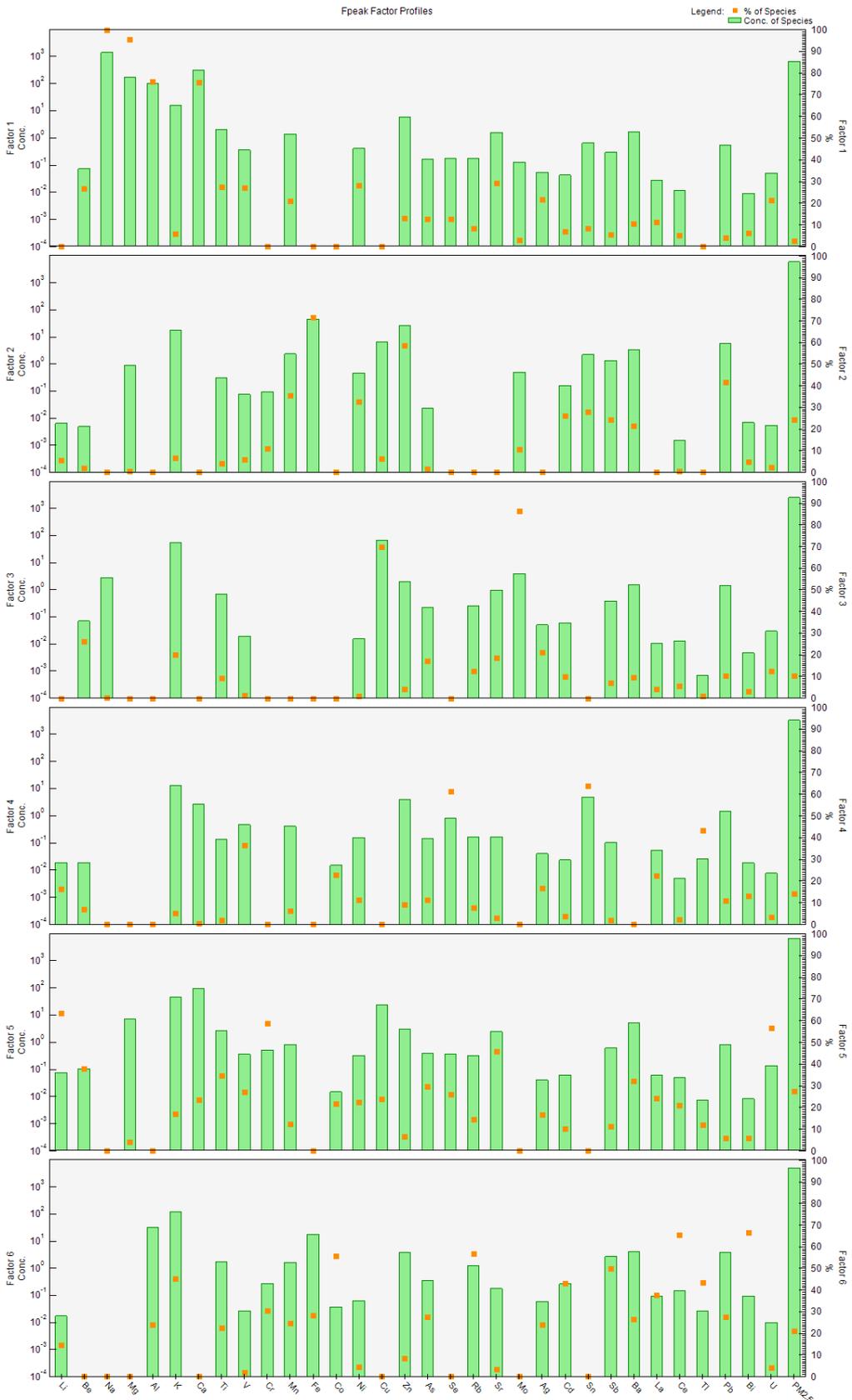


Figura A15-4.3 - Resultado do Fpeak do MQ com +1.5 de strength.

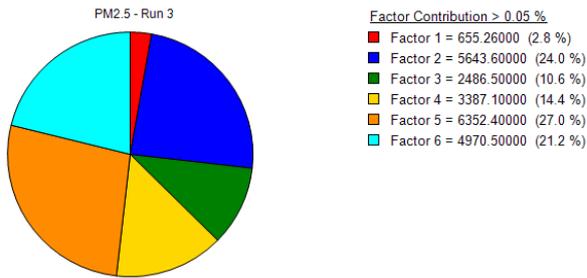
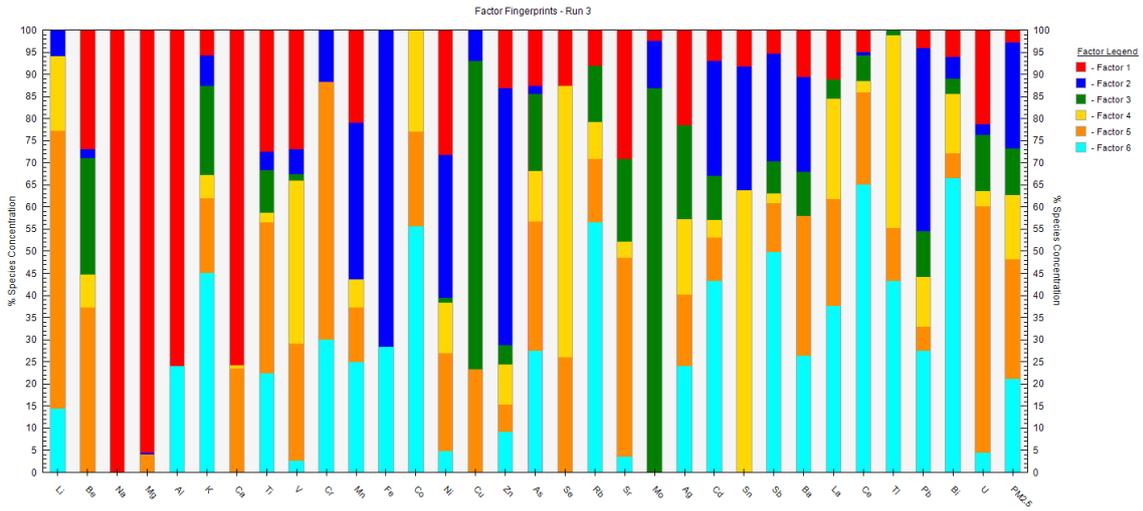


Figura A16-4.3 - Resultado do modelo base do MQ (tela do programa).

Tabela A6-4.3 - Mapeamento do Bootstrap do MQM.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	Não mapeado
Fator 1	99	0	1	0	0	0	0
Fator 2	0	97	2	1	0	0	0
Fator 3	2	0	97	0	0	0	1
Fator 4	0	0	0	98	1	1	0
Fator 5	5	1	5	7	72	1	9
Fator 6	0	0	1	14	1	75	9

Tabela A7-4.3 - Tabela resumo do Displacement do MQM.

0	-1.516				
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0

Tabela A8-4.3 - Tabela resumo do BS-DISP do MQM.

86	-90.110	11	1	3	
0	1	0	1	2	0
0	1	0	1	2	0
0	2	0	1	4	1
0	2	0	1	4	1



Figura A17-4.3 - Resumo das estimativas de erro do PMF, MQM.

Tabela A9-4.3 - Mapeamento do Fpeak Bootstrap do MQM.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	Não mapeado
Fator 1	100	0	0	0	0	0	0
Fator 2	0	100	0	0	0	0	0
Fator 3	0	0	100	0	0	0	0
Fator 4	0	1	2	96	0	1	0
Fator 5	0	0	0	0	98	0	2
Fator 6	0	0	2	0	0	96	3

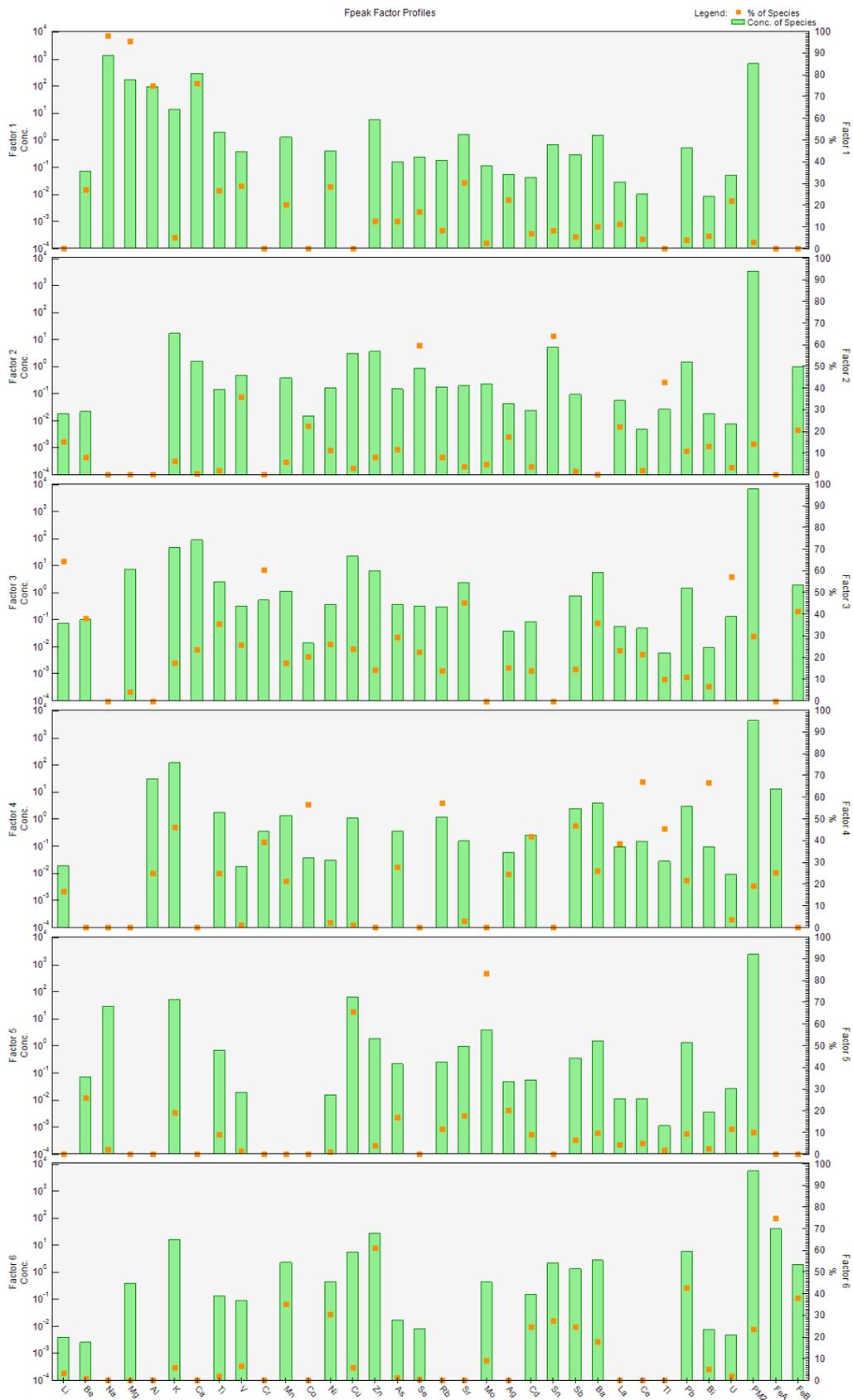


Figura A18-4.3 - Resultado do Fpeak do MQM com -0.5 de strength.

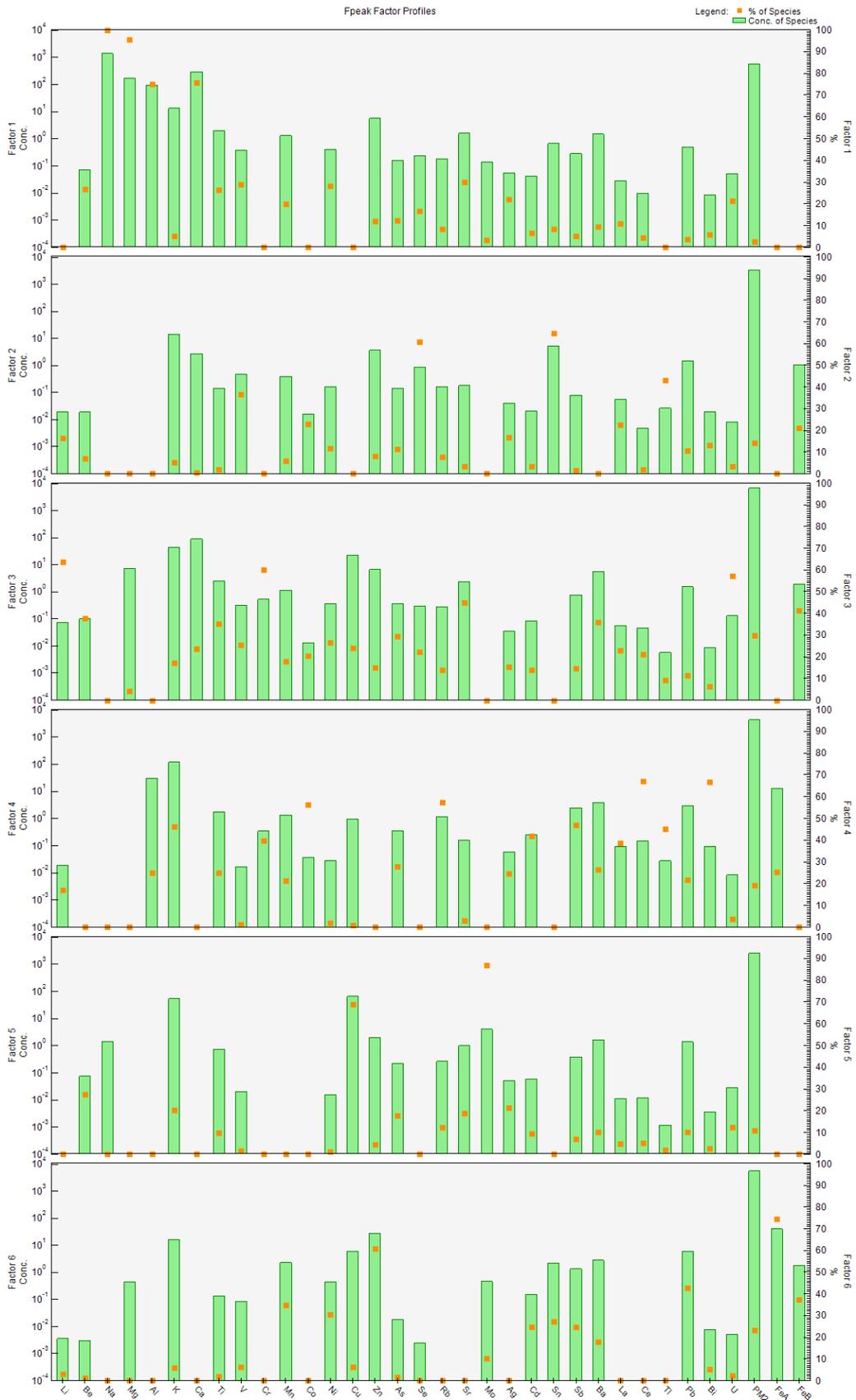


Figura A19-4.3 - Resultado do Fpeak do MQM com +0.5 de strength.

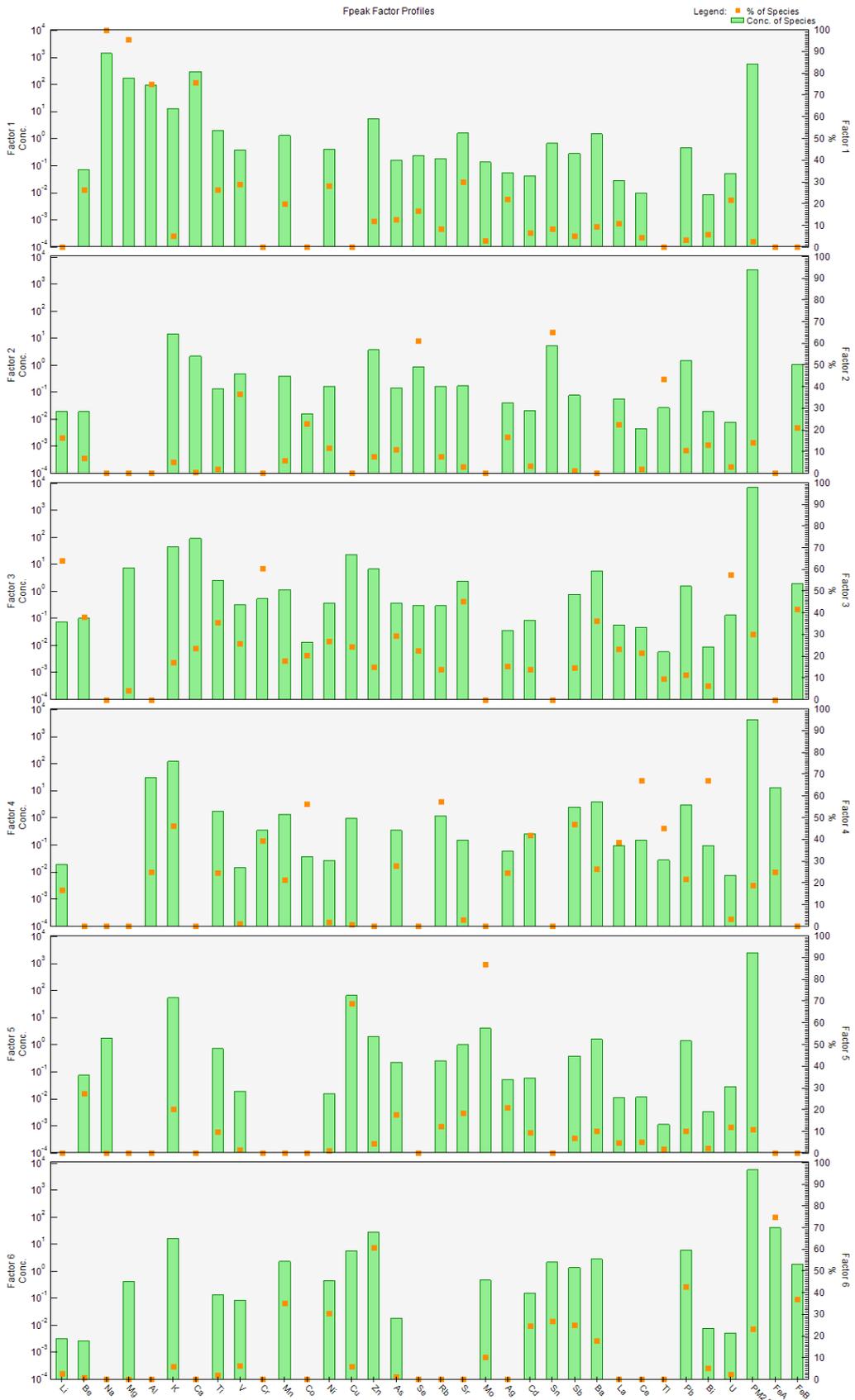


Figura A20-4.3 - Resultado do Fpeak do MQM com -1.5 de strength.

APÊNDICE B

Neste apêndice encontram-se tabelas de dados publicados de interesse.

Dados do material suplementar do artigo “Particulate matter fingerprints in biofuel impacted tunnels in South America's largest metropolitan área” (Pereira, Nogueira, et al., 2023)

Tabela B1-1 - Concentrações mínimas, máximas e medianas para íons solúveis em água, principais elementos em MP_{2,5} e MP₁₀ dentro de TJQ e TRA. <LQ – Abaixo do limite de quantificação. <LB – Abaixo da concentração do branco.

	TJQ_dentro (PM _{2,5})			TRA_dentro (PM _{2,5})			TJQ_dentro (PM ₁₀)			TRA_dentro (PM ₁₀)		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
Íons solúveis em água (ng m⁻³)												
Na ⁺	<LQ	651	244	<LB	800	407	176	5,628	358	<LB	870	622
NH ₄ ⁺	114	1,895	429	143	2,362	854	111	1,457	368	133	2,375	802
K ⁺	82	216	92	43	154	105	121	230	140	117	268	161
Ca ²⁺	227	898	347	169	643	449	507	1,188	762	514	1,733	1,369
Mg ²⁺	62	124	70	25	84	71	117	506	144	70	177	130
F ⁻	<LQ	122	110	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	169	137	<LQ	<LQ	<LQ
Cl ⁻	<LQ	235	130	48	302	203	157	508	258	111	1,101	522
NO ₃ ⁻	239	1,947	550	272	2,614	1,138	335	2,477	671	374	4,040	1,606
PO ₄ ³⁻	<LB	366	366	<LB	1,704	895	<LB	354	181	<LB	1,879	1,409
SO ₄ ²⁻	1,260	6,043	2,356	1,039	7,214	2,889	1,578	6,233	2,793	1,480	7,736	3,441
C ₂ O ₄ ²⁻	37	257	91	27	182	66	126	307	185	38	201	99
HCO ₃ ⁻	<LQ	23	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	23	23	<LQ	<LQ	<LQ
Principais elementos (ng m⁻³)												
B	29	324	149	19	402	211	64	878	143	68	309	77
Al	579	935	725	68	843	268	994	1,858	1,500	361	1,539	1,124
Ti	55	127	87	<LB	24	16	137	234	171	13	70	54
Cr	86	282	127	8	69	44	163	324	259	6	111	56
Mn	35	94	63	9	67	60	91	189	149	19	170	151
Fe	2,484	7,007	4,036	690	1,581	1,429	9,116	54,776	13,236	1,520	4,311	4,122
Cu	693	2501	1074	112	219	166	1484	1953	1608	244	359	274
Zn	66	226	155	7	519	199	231	364	287	23	311	262
Sr	91	334	216	<LB	78	43	210	256	240	<LB	87	37
Mo	135	252	217	6	36	30	<LB	290	151	10	49	41
Sn	49	100	68	2	40	31	110	201	153	5	64	43
Sb	50	98	67	2	33	17	95	181	138	3	36	22
Ba	255	606	387	3	505	202	625	1245	925	67	494	410

Tabela B1-2 - Concentrações mínimas, máximas e medianas para OC, EC e TC em MP_{2,5} e MP₁₀ dentro de TJQ e TRA. <LQ – Abaixo do limite de quantificação. <LB – Abaixo da concentração do branco.

	TJQ_dentro (PM _{2,5})			TRA_dentro (PM _{2,5})			TJQ_dentro (PM ₁₀)			TRA_dentro (PM ₁₀)		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
Espécies carbonáceas (µg m⁻³)												
OC	8.2	12.0	9.2	8.5	22.5	19.5	8.2	14.5	10.7	7.3	31.2	25.9

EC	3.5	16.2	7.0	8.9	31.3	22.7	3.9	19.1	7.1	12.7	33.8	32.1
TC	12.3	25.4	16.2	18.4	45.7	45.0	12.1	33.7	17.8	20.8	64.6	57.3
Material particulado ($\mu\text{g m}^{-3}$)												
PM	34	58	45	29	70	60	50	104	72	42	106	85

Tabela B1-3 - Concentrações mínimas, máximas e medianas para espécies carbonáceas (fracionadas) em MP_{2,5} e MP₁₀ dentro de TJQ e TRA. <LQ – Abaixo do limite de quantificação. <LB – Abaixo da concentração do branco.

	TJQ_dentro (PM _{2,5})			TRA_dentro (PM _{2,5})			TJQ_dentro (PM ₁₀)			TRA_dentro (PM ₁₀)		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
Espécies carbonáceas fracionadas ($\mu\text{g m}^{-3}$)												
OC1	1.0	2.2	1.6	1.1	2.9	2.2	1.4	3.3	2.4	1.1	3.4	3.0
OC2	2.3	3.8	3.0	2.6	5.2	4.3	2.3	3.6	3.3	2.9	7.8	6.5
OC3	1.7	3.0	2.4	1.2	2.7	1.9	1.7	2.7	2.3	1.6	4.1	3.2
OC4	2.2	2.7	2.3	1.0	1.7	1.4	2.0	3.0	2.5	1.5	3.1	2.4
PC	-	0.8	0.3	0.7	12.7	9.8	-	3.7	0.5	-	16.3	9.4
EC1	1.4	5.3	2.1	0.8	2.6	1.4	1.2	7.6	2.4	1.0	5.3	2.6
EC2	0.9	4.9	2.7	2.8	7.5	4.2	1.4	5.6	2.6	3.1	15.6	8.0
EC3	0.5	5.8	2.1	7.5	30.1	27.2	0.9	8.8	2.5	6.0	34.3	25.5
EC4	0.1	0.5	0.1	0.1	1.2	0.5	0.2	0.8	0.3	0.5	3.4	2.5

Tabela B1-4 - Concentrações mínimas, máximas e medianas para elementos minoritários em MP_{2,5} e MP₁₀ dentro de TJQ e TRA. <LQ – Abaixo do limite de quantificação. <LB – Abaixo da concentração do branco.

	TJQ_dentro (PM _{2,5})			TRA_dentro (PM _{2,5})			TJQ_dentro (PM ₁₀)			TRA_dentro (PM ₁₀)		
	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med
Elementos minoritários (ng m^{-3})												
Li	1.5	4.6	3.0	<LB	1.2	0.8	2.6	5.6	3.8	<LB	3.1	1.9
V	5.8	16.3	9.7	0.8	10.7	4.9	10.6	20.6	16.6	1.3	17.9	12.6
Co	1.8	3.7	3.0	0.2	1.3	1.2	3.4	7.2	4.9	0.3	2.3	2.1
Ni	9	18	16	<LB	8	4	20	276	29	<LB	11	9
As	2.0	4.3	3.4	0.6	3.1	2.5	3.3	5.9	5.1	0.7	11.2	4.9
Se	5.4	16.3	13.6	0.4	14.5	12.5	13.2	21.9	19.6	0.1	19.4	14.5
Rb	4	10	7	<LB	4	4	9	16	12	0	9	8
Ag	3.1	6.5	4.0	0.5	0.9	0.8	5.9	8.8	6.0	0.5	1.2	1.0
Cd	1.3	7.9	3.2	0.4	2.4	1.9	2.2	30.4	3.6	0.4	2.9	2.3
La	5	12	8	1	8	5	9	19	14	1	14	9
Ce	7	17	11	1	4	3	15	28	21	2	11	10
Tl	0.3	1.1	0.8	0.1	0.8	0.5	0.6	1.0	0.7	0.1	0.8	0.5
Pb	34.8	80.5	65.3	<LB	39.6	33.2	48.9	96.4	76.9	0.2	38.3	36.1
Bi	12.5	24.6	19.0	0.5	2.6	1.7	25.1	40.9	34.2	0.6	3.3	2.2
U	2.2	11.2	7.4	<LB	1.6	0.8	4.8	8.9	6.3	<LB	5.5	1.7

Dados do material suplementar do artigo “Emission factors for a biofuel impacted fleet in South America's largest metropolitan area” (Pereira, Kamigauti, et al., 2023)

Tabela B2-1 - Mediana, primeiro e terceiro quartil (Q1 e Q3) para fatores de emissão de OC e EC no MP_{2,5} e MP₁₀ de LDVs (a) e HDVs (b).

(a) Particle size			PM _{2.5}			PM ₁₀		
Fleet	Species	N	Median	Q1	Q3	Median	Q1	Q3
(mg km ⁻¹)								
LDV	PM	5	34.4	31.2	35.6	61.2	60.3	68.4
LDV	OC	5	5.7	4.2	5.9	8.0	7.1	9.2
LDV	EC	5	6.1	5.6	6.3	5.6	5.1	6.1
LDV	TC	5	11.5	11.3	12.0	13.2	13.2	15.7
LDV	OC1	5	0.3	0.0	0.5	1.0	0.5	1.4
LDV	OC2	5	1.9	1.3	2.0	2.5	2.5	2.5
LDV	OC3	5	2.0	1.8	2.1	2.0	1.7	2.2
LDV	OC4	5	1.9	1.7	2.0	2.1	2.0	2.2
LDV	PC	5	0.0	0.0	0.4	1.2	0.2	1.3
LDV	EC1	5	2.5	2.3	2.9	2.7	2.4	3.1
LDV	EC2	5	2.3	2.1	2.6	1.9	1.8	2.3
LDV	EC3	5	1.4	1.1	1.5	2.1	1.8	2.2
LDV	EC4	5	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3

(b) Particle size			PM _{2.5}			PM ₁₀		
Fleet	Species	N	Median	Q1	Q3	Median	Q1	Q3
(mg km ⁻¹)								
HDV	PM	4	284.6	248.1	323.9	366.5	270.7	462.6
HDV	OC	4	105.1	86.7	121.2	138.4	101.1	160.1
HDV	EC	4	151.6	134.6	168.6	248.0	187.6	304.1
HDV	TC	4	245.4	231.9	269.6	348.4	345.5	366.5
HDV	OC1	4	5.5	4.7	6.4	12.9	10.9	16.3
HDV	OC2	4	6.7	6.3	8.0	33.1	31.5	36.3
HDV	OC3	4	0.9	0.6	2.3	3.7	2.2	5.7
HDV	OC4	4	0.0	0.0	0.2	3.3	2.0	4.8
HDV	PC	4	91.2	76.2	102.6	71.2	31.8	105.9
HDV	EC1	4	4.0	0.0	8.7	11.9	5.2	20.1
HDV	EC2	4	20.0	5.6	35.5	56.8	33.3	84.3
HDV	EC3	4	191.2	184.4	218.2	208.3	180.3	243.0
HDV	EC4	4	4.6	2.4	6.9	18.8	14.3	25.3

Tabela B2-2 - Mediana, primeiro e terceiro quartil (Q1 e Q3) para fatores de emissão de íons solúveis em água de LDVs (a) e HDVs (b).

(a) Particle size			PM _{2.5}			PM ₁₀		
Fleet	Species	N	Median	Q1	Q3	Median	Q1	Q3
(mg km ⁻¹)								
LDV	Na ⁺	5	0.000000	0.000000	0.085662	0.000000	0.000000	0.025799
LDV	NH ₄ ⁺	5	0.000000	0.000000	0.000000	0.023923	0.000000	0.041782
LDV	K ⁺	5	0.032169	0.012738	0.071470	0.093487	0.088740	0.144450
LDV	Ca ²⁺	5	0.280625	0.239487	0.412399	0.610133	0.551364	0.679944
LDV	Mg ²⁺	5	0.054619	0.049114	0.074144	0.125717	0.110518	0.129813
LDV	F ⁻	5	0.000000	0.000000	0.004728	0.000000	0.000000	0.000000
LDV	Cl ⁻	5	0.048062	0.029464	0.115124	0.037135	0.001024	0.154678
LDV	NO ₃ ⁻	5	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
LDV	PO ₄ ³⁻	5	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.085630
LDV	SO ₄ ²⁻	5	0.152967	0.043280	0.444999	0.573947	0.431420	0.773632
LDV	C ₂ O ₄ ²⁻	5	0.042070	0.000000	0.054972	0.110429	0.106840	0.132423
LDV	HCO ₂ ⁻	5	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000

(b) Particle size			PM _{2.5}			PM ₁₀		
Fleet	Species	N	Median	Q1	Q3	Median	Q1	Q3
(mg km ⁻¹)								
HDV	Na ⁺	4	2.448463	1.581096	3.641022	0.904923	0.358422	2.091556
HDV	NH ₄ ⁺	4	8.097640	2.831898	13.615759	7.980491	2.769461	13.198819
HDV	K ⁺	4	0.000000	0.000000	0.077027	0.000000	0.000000	0.092846
HDV	Ca ²⁺	4	0.327936	0.000000	0.988088	6.929516	4.309831	9.986605
HDV	Mg ²⁺	4	0.207611	0.087934	0.340353	0.270037	0.032955	0.502544
HDV	Cl ⁻	4	0.342200	0.228947	0.571589	0.201474	0.000000	0.436052
HDV	NO ₃ ⁻	4	10.817942	5.038083	16.607346	11.558137	5.629588	18.794019
HDV	PO ₄ ³⁻	4	3.660992	0.000000	9.629238	3.936766	0.000000	10.562302
HDV	SO ₄ ²⁻	4	16.620350	5.556748	29.007927	19.973589	7.331828	34.203630
HDV	C ₂ O ₄ ²⁻	4	0.015509	0.000000	0.180890	0.085284	0.000000	0.300465

Tabela B2-3 - Mediana, primeiro e terceiro quartil (Q1 e Q3) para fatores de emissão de elementos de LDVs (a) e HDVs (b).

(a) Particle size			PM _{2.5}			PM ₁₀		
Fleet	Species	N	Median	Q1	Q3	Median	Q1	Q3
(mg km ⁻¹)								
LDV	Li	5	0.000000	0.000000	0.002690	0.000710	0.000690	0.002247
LDV	B	5	0.122122	0.034608	0.325105	0.120702	0.000000	0.208914
LDV	Al	5	0.779225	0.575126	0.783533	0.967814	0.648302	0.984455
LDV	Ti	5	0.111408	0.103254	0.121156	0.197724	0.180782	0.205779
LDV	V	5	0.004216	0.003747	0.006129	0.010199	0.010087	0.011525
LDV	Cr	5	0.133491	0.132400	0.158665	0.264554	0.258013	0.292820
LDV	Mn	5	0.077162	0.060700	0.082308	0.164506	0.151285	0.166623
LDV	Fe	5	5.523789	4.322651	7.037301	14.441111	12.649962	17.063432
LDV	Co	5	0.001967	0.001914	0.002687	0.004136	0.003760	0.004310
LDV	Ni	5	0.016906	0.013739	0.018991	0.028629	0.027369	0.033455
LDV	Cu	5	0.946628	0.851652	1.109858	1.494757	1.413324	1.591335
LDV	Zn	5	0.145820	0.113099	0.193802	0.311259	0.272040	0.320599
LDV	As	5	0.001833	0.000038	0.002280	0.002392	0.001881	0.002952
LDV	Se	5	0.007545	0.003536	0.007857	0.009687	0.007292	0.009807
LDV	Rb	5	0.005398	0.003630	0.006248	0.009872	0.009495	0.010509
LDV	Sr	5	0.130133	0.017890	0.190196	0.117960	0.116006	0.138254
LDV	Mo	5	0.170224	0.143423	0.205725	0.152102	0.146650	0.294048
LDV	Ag	5	0.003103	0.003009	0.003655	0.005786	0.004988	0.006691
LDV	Cd	5	0.001107	0.000975	0.001603	0.001453	0.001229	0.001507
LDV	Sn	5	0.088305	0.078989	0.093604	0.178175	0.170207	0.180674
LDV	Sb	5	0.075029	0.074226	0.079012	0.153297	0.148544	0.154404
LDV	Ba	5	0.534417	0.443410	0.600478	1.077723	1.067233	1.093950
LDV	La	5	0.005840	0.005740	0.007709	0.012984	0.011009	0.013015
LDV	Ce	5	0.011034	0.010265	0.012544	0.020837	0.020006	0.023068
LDV	Tl	5	0.000207	0.000035	0.000280	0.000070	0.000000	0.000211
LDV	Pb	5	0.028420	0.022319	0.040477	0.038499	0.032483	0.041421
LDV	Bi	5	0.019477	0.019404	0.020873	0.036301	0.035123	0.039377
LDV	U	5	0.006215	0.000904	0.006778	0.003664	0.002528	0.004813

(b) Particle size			PM _{2.5}			PM ₁₀		
Fleet	Species	N	Median	Q1	Q3	Median	Q1	Q3
(mg km ⁻¹)								
HDV	Li	4	0.007396	0.005394	0.009557	0.009361	0.006936	0.014129
HDV	B	4	0.000000	0.000000	1.161725	0.000000	0.000000	0.144612
HDV	Al	4	0.138099	0.000000	1.954388	4.675058	1.988434	7.092168
HDV	Ti	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	V	4	0.022907	0.011292	0.037640	0.054429	0.040196	0.063302
HDV	Cr	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	Mn	4	0.169728	0.077193	0.309896	0.677305	0.562248	0.863872
HDV	Fe	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	Co	4	0.000072	0.000000	0.001013	0.001368	0.000000	0.003195
HDV	Ni	4	0.003624	0.000000	0.019031	0.000000	0.000000	0.001837
HDV	Cu	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	Zn	4	1.290828	0.438964	2.988659	1.233486	0.745649	1.813170
HDV	As	4	0.008301	0.006747	0.010198	0.006332	0.000000	0.027551
HDV	Se	4	0.082391	0.046138	0.111987	0.086322	0.067735	0.125210
HDV	Rb	4	0.009560	0.007383	0.012617	0.026055	0.017229	0.033246
HDV	Sr	4	0.042559	0.013443	0.113843	0.000000	0.000000	0.029977
HDV	Mo	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	Ag	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	Cd	4	0.010501	0.006707	0.012364	0.012512	0.008305	0.014454
HDV	Sn	4	0.000000	0.000000	0.024398	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	Sb	4	0.000000	0.000000	0.010473	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	Ba	4	0.000000	0.000000	1.155761	0.152909	0.000000	0.740502
HDV	La	4	0.020813	0.006917	0.033707	0.038949	0.013040	0.063167
HDV	Ce	4	0.000000	0.000000	0.003176	0.009956	0.000000	0.026874
HDV	Tl	4	0.001716	0.001145	0.002607	0.002046	0.001533	0.002898
HDV	Pb	4	0.227238	0.162160	0.274186	0.181266	0.126224	0.231342
HDV	Bi	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
HDV	U	4	0.000000	0.000000	0.000000	0.001152	0.000000	0.012511