

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUALIDADE AMBIENTAL
MESTRADO EM MEIO AMBIENTE E QUALIDADE AMBIENTAL

LORRANY MARINS MOTA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO AEROSSOL SUBMICROMÉTRICO EM
CHACALTAYA, BOLÍVIA

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS - BRASIL

2020

LORRANY MARINS MOTA

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO AEROSSOL SUBMICROMÉTRICO EM
CHACALTAYA, BOLÍVIA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental - Mestrado, área de concentração em Meio Ambiente e Qualidade Ambiental, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora

Profa Dra Samara Carbone

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS - BRASIL

2020



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Qualidade Ambiental (PPGMQ)				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 4/2020, PPGMQ				
Data:	10 de julho de 2020	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	17:00
Matrícula da Discente:	11812MQA007				
Nome da Discente:	LORRANY MARINS MOTA				
Título do Trabalho:	Caracterização química do aerossol submicrométrico em Chacaltaya, Bolívia				
Área de concentração:	Meio Ambiente e Qualidade Ambiental				
Linha de pesquisa:	Processos Ambientais				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Aerosol and clouds lifecycles in Amazonia: biogenic emissions, biomass burning and impacts ecosystem				
Novo título sugerido pela Banca:					

Reuniu-se por meio de web conferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Qualidade Ambiental (PPGMQ), assim composta: Prof.^a Dr.^a Samara Carbone (Orientadora); Prof. Dr. Roberto Terumi Atarassi (UFU); e Dr.^a Milena Ponczek (USP).

Iniciando os trabalhos a presidente da mesa Prof.^a Dr.^a Samara Carbone apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu a Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir a candidata.

Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título descrito na tabela acima. O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Samara Carbone, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/07/2020, às 17:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto Terumi Atarassi, Membro de Comissão**, em 10/07/2020, às 17:06, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Milena Ponczek, Usuário Externo**, em 14/07/2020, às 08:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticação deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2057308** e o código CRC **5404DCCF**.

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

M917 Mota, Lorrany Marins, 1996-
2020 Caracterização química do aerossol submicrométrico em
Chacaltaya, Bolívia [recurso eletrônico] / Lorrany Marins Mota. -
2020.

Orientadora: Samara Carbone.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Qualidade Ambiental.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.516>

Inclui bibliografia.

1. Desenvolvimento sustentável. I. Carbone, Samara, 1982-,
(Orient.). II. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação
em Qualidade Ambiental. III. Título.

CDU: 502.33

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074

AGRADECIMENTOS

Eu gostaria de agradecer a minha família por todo o apoio, compreensão e por estar sempre presente em todos os momentos e, principalmente, minha mãe que nunca deixou de me incentivar e é um grande exemplo de dedicação e esforço.

Eu agradeço a professora Samara Carbone pela oportunidade em fazer parte dessa pesquisa, por toda a orientação, disposição em ensinar, paciência e companhia ao longo dessa jornada de crescimento acadêmico e pessoal.

Ao Laboratorio de Física de la Atmósfera da Universidad Mayor de San Andrés, especialmente ao professor Marcos Andrade por me receber com tanta atenção, ao Fernando Velarde, Valeria Mardoñez, Diego Aliaga, Isabel Moreno e Laura Ticona que tiveram grande participação nesses resultados.

Ao Departamento de Física Atmosférica da Universidade de São Paulo, ao professor Paulo Artaxo e Fernando Morais.

Muito obrigada, Lucas e Ronan, grandes amigos que, além de ajudarem em algum momento da pesquisa, foram excelentes companhias e trouxeram tranquilidade e diversão para esse período.

E aqueles que não foram citados, mas contribuíram para o desenvolvimento dessa pesquisa, saibam que sou muito grata a cada um de vocês.

"Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos."

Marie Curie

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABELAS.....	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
2.1 Aerossóis.....	10
2.2 Importância dos aerossóis finos.....	13
2.3 Composição química e fontes de aerossol submicrométrico.....	14
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	17
3.1 Descrição do local e período de estudo.....	17
3.2 Instrumentação.....	18
3.2.1 Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM).....	18
3.2.2 Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP).....	21
3.2.3 Automatic Wheater Station (AWS).....	23
3.3 Processamento e análise de dados.....	24
3.3.1 Positive Matrix Factorization (PMF).....	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
4.1 Variáveis meteorológicas.....	27
4.1.1 Estação seca.....	30
4.1.2 Estação úmida.....	32
4.1.3 Transição.....	32
4.2 Composição química do aerossol submicrométrico.....	32
4.3 Perfil diurno.....	37
4.4 Estudo aprofundado dos componentes orgânicos com PMF.....	42
4.4.1 Estação seca.....	46
4.4.2 Estação úmida.....	53
4.4.3 Transição.....	56
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ACSM	Monitor de Especiação Química do Aerossol, do inglês: <i>Aerosol Chemical Speciation Monitor</i>
ARL	Laboratório de Recursos Aéreos, do inglês <i>Air Resources Laboratory's</i>
AWS	Estação Meteorológica Automática, do inglês <i>Automatic Wheater Station</i>
BBOA	Aerossol orgânico de queima de biomassa, do inglês <i>Biomass burning organic aerosol</i>
BC	<i>Black carbon</i>
CE	Eficiência de coleta, do inglês <i>Colection efficiency</i>
CHC	Chacaltaya
CIMS	Espectrômetro de Massa de Ionização Química, do inglês <i>Chemical Ionization Mass Spectrometer</i>
COV	Compostos orgânicos voláteis
CPC	Contador de Partículas de Condensação, do inglês <i>Condensation Particle Counter</i>
DMA	Analisador de Mobilidade Diferencial, do inglês: <i>Differential Mobility Analyser</i>
EC	Carbono elementar, do inglês: <i>Elemental carbon</i>
HOA	Aerossol orgânico com hidrocarbonetos, do inglês <i>Hydrocarbon-like organic aerosol</i>
HYSPLIT	Modelo de Trajetória Integrada Híbrida Lagrangiana de Partícula Única, do inglês <i>Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model</i>
IEPOX-SOA	Aerossol orgânico secundário com compostos epóxi-diólicos derivados do isopreno, do inglês <i>Isoprene derived epoxydiol - secondary organic aerosol</i>
MAAP	Fotômetro de Absorção Multiangular, do inglês <i>Multi-angle absorption photometer</i>
m/z	Razão massa-carga
NASA	Administração Nacional Aeronáutica e Espacial, do inglês <i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NCN	Núcleo de condensação de nuvens
NOAA	Administração Oceânica e Atmosférica Nacional, do inglês <i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>

OA	Aerossol orgânico, do inglês <i>Organic aerosol</i>
OC	Carbono orgânico, do inglês: <i>Organic carbon</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
OOA	Aerossol orgânico oxidado, do inglês <i>Oxygenated organic aerosol</i>
OS	Organosulfatos
PBL	Camada Limite Planetária, do inglês <i>Plantary Boundary Layer</i>
PCDD	Dibenzo-p-dioxinas policloradas
PCDF	Dibenzofuranos policlorados
PET	Ferramenta de avaliação do PMF, do inglês <i>PMF Evaluation Tool</i>
PMF	Matriz Positiva de Fatoração, do inglês <i>Positive Matrix Factorization</i>
Q-ACSM	Monitor de Especiação Química do Aerossol com Quadrupolo, do inglês: <i>Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor</i>
RF	Fator de resposta, do inglês <i>Response factor</i>
SOA	Aerossol orgânico secundário, do inglês <i>Secondary organic aerosol</i>
VOOA	Aerossol orgânico vulcânico oxigenado, do inglês <i>Volcanic-related organic aerosol</i>

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Classificação do tamanho, número de partículas e volume das modas.....	11
	Processo de emissão de fontes biogênicas e antropogênicas.....	12
Figura 2	Efeitos do aerossol na saúde.....	14
Figura 3	Morfologia da fuligem com estrutura em uma cadeia de partículas na	
Figura 4	escala de nanômetros.....	15
Figura 5	Localização das 27 localidades. As cores dos nomes do estudo indicam o tipo de local de amostragem: áreas urbanas (azul), menos de 161 quilômetros a jusante das principais cidades (preto) e áreas rurais/remotas (rosa). Os gráficos indicam a média da concentração de massa e a composição química: orgânicos (verde), sulfato (vermelho), nitrato (azul), amônio (laranja) e cloreto (roxo), de aerossol submicrométrico não-refratário (NR-PM1).....	16
Figura 6	Mapa com localização do Monte Chacaltaya (a) e mapa de relevo com localização do Monte Chacaltaya ao norte e da capital La Paz ao sul (b).....	18
Figura 7	Esquema do ACSM (a) e sistema de válvula utilizado no ACSM com entrada do ar do ambiente num primeiro momento e entrada do ar com direcionamento para o filtro no segundo (b).....	20
Figura 8	Multi-Angle Absorption Photometer	22
Figura 9	Esquema do MAAP (a) e dos 3 ângulos registrados pelos fotodetectores (b)	23
Figura 10	Estação Meteorológica Automática.....	23
Figura 11	Esquema da fatoração do PMF. As séries temporais da contribuição dos fatores constituem a matriz G, os espectros de massa constituem a matriz F e a matriz residual constitui a matriz E na Equação 4.....	25
Figura 12	Dimensões das matrizes X para cada período (estação seca, úmida e transição), onde as colunas representam os espectros de cada m/z e as linhas o número de medidas realizadas ao longo do tempo.....	26
Figura 13	Condições meteorológicas na estação: temperatura (°C), umidade relativa (%), velocidade do vento (m/s) e direção do vento (°).....	27

Figura 14	Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento em todo o período. Os valores indicados nas circunferências concêntricas indicam a frequência da direção do vento (0-1, onde 1 indica 100%).....	30
Figura 15	Perfil diário da temperatura, umidade relativa e velocidade do vento médio e rosa dos ventos para cada período. Os valores indicados nas circunferências concêntricas nas rosas dos ventos indicam a frequência da direção do vento (0-1, onde 1 indica 100%).....	31
Figura 16	Série temporal do período completo, com delimitação da estação úmida, estação seca e período de transição, incluindo as porcentagens de cada composto em cada período.....	33
Figura 17	Série temporal exibindo a frequência diária da elevação das concentrações dos compostos em hora local.....	36
Figura 18	Estruturas das moléculas de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF).....	37
Figura 19	Perfil diário dos orgânicos, sulfato, nitrato, amônio, cloreto (x5) e black carbon em cada período.....	38
Figura 20	Correlação entre o amônio (NH ₄) medido e predito e correlação com a concentração de sulfato no aerossol (µg m ⁻³). O descaque em vermelho sugere momentos de caráter ácido do aerossol.....	40
Figura 21	Densidade da coluna de SO ₂ nos dias 21 e 25 de maio de 2018.....	41
Figura 22	Trajetórias retroativas de massas de ar entre os dias 22 e 24 de maio de 2018, para as alturas de 1.000 e 1.500 m acima do nível do solo.....	42
Figura 23	Espectro de massa de aerossóis, em dados brutos, medido pelo Q-ACSM no dia 22/05/2018 às 04h54min. O espectro é apresentado com ênfase nas m/z 63 e 65 (a), m/z 79 (b) e m/z 97 (c), com medidas em amperes nos modos <i>open</i> e <i>closed</i> (painéis superiores) e a diferença entre estes modos (painéis inferiores). O sinal eletrônico, diff, pode ser convertido em concentração de massa utilizando os valores obtidos durante o procedimento de calibração da massa do Q-ACSM... ..	43
Figura 24	Perfil diário dos fatores do PMF e concentração dos fatores e compostos em cada período.....	45

Figura 25	Espectro de massa em fração de sinal (a) e série temporal (b) dos fatores do PMF: HOA, OOA, BBOA, VOOA e IEPOX-SOA, na estação seca. Para cada fator, a soma das frações dos fragmentos resulta em 100% da massa encontrada para este fator.....	46
Figura 26	Correlação entre as séries temporais do fator OOA do PMF e o nitrato medido pelo Q-ACSM (a), a marcação em verde destaca o período com concentração de nitrato mais elevada e a marcação em laranja destaca a concentração de sulfato são mais elevada, e do HOA do PMF e o <i>black carbon</i> medido pelo MAAP (b), na estação seca.....	48
Figura 27	Correlação entre as séries temporais do fator BBOA do PMF e o <i>black carbon</i> medido pelo MAAP (a) e do fator VOOA do PMF e o sulfato medido pelo Q-ACSM (b), na estação seca.....	52
Figura 28	Espectro de massa em fração de sinal (a) e série temporal (b) dos fatores do PMF: HOA, OOA, VOOA e IEPOX-SOA, na estação úmida. Para cada fator, a soma das frações dos fragmentos resulta em 100% da massa encontrada para este fator.....	54
Figura 29	Correlação entre as séries temporais do fator OOA do PMF e o nitrato medido pelo Q-ACSM (a) e do fator VOOA do PMF e o sulfato medido pelo Q-ACSM (b), na estação úmida.....	56
Figura 30	Espectro de massa em fração de sinal dos fatores do PMF: HOA, OOA, IEPOX-SOA e VOOA, na transição.....	57
Figura 31	Correlação entre as séries temporais do fator OOA do PMF e o nitrato do Q-ACSM e o VOOA do PMF e o sulfato medido pelo Q-ACSM, na transição.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estatística descritiva dos dados de temperatura, umidade relativa e velocidade do vento para o período total e estações.....	28
Tabela 2	Quartis, medianas, médias e desvios padrões da concentração de massa dos compostos para o período completo e para a estação seca, estação úmida e transição (todos em $\mu\text{g m}^{-3}$).....	34
Tabela 3	Concentração média de massa dos compostos medidos pelo Q-ACSM e fatores do PMF para a estação seca, estação úmida e transição ($\mu\text{g m}^{-3}$).....	44

RESUMO

MOTA, LORRANY MARINS. **Caracterização química do aerossol submicrométrico em Chacaltaya, Bolívia.** 2020. 72p. Dissertação (Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

O aerossol consiste numa mistura de partículas líquidas e sólidas suspensas no ar, sujeitas a variação de tamanho como resultado de processos físicos e químicos que ocorrem na atmosfera e com importância para a dinâmica atmosférica, pois influenciam o clima e afetam a saúde humana. O objetivo dessa pesquisa foi caracterizar quimicamente o aerossol submicrométrico durante um ano (abril/2018 a março/2019) dividindo em três períodos: estação seca (maio a agosto/2018), estação úmida (dezembro/2018 a março/2019) e período de transição (abril e setembro a novembro/2018) e identificar as principais classes químicas dos aerossóis e componentes orgânicos no sítio de observação em Chacaltaya (CHC), Bolívia. CHC está localizada a 30 km de La Paz, a capital do país, a 5.240 m de altitude na Cordilheira dos Andes. Para compreender melhor as propriedades dos aerossóis, o *Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor* (Q-ACSM) foi utilizado para caracterizar sua fração não refratária e o *Multi-Angle Absorption Photometer* (MAAP) detectou a concentração de *black carbon* (BC). Em média, o aerossol foi composto por 41% de orgânicos, 32% de sulfato, 10% de amônio, 9% de BC, 8% de nitrato e menos de 1% de cloreto. O perfil diurno dos compostos apresenta elevação da concentração por volta das 10h00min da manhã (horário local), decorrente do desenvolvimento da camada limite planetária (PBL) e chegada da massa de ar com poluentes de La Paz e El Alto em CHC. As espécies nitrato e cloreto foram identificadas durante a chegada destas massas de ar e possivelmente poderão ser usadas como traçadoras de poluição atmosférica para estas fontes. Foram identificados cinco fatores no aerossol orgânico (OA) pela Matriz Positiva de Fatoração (PMF), estando quatro deles presentes nos três períodos: OA oxidado (OOA), OA secundário com compostos epóxi-diólicos derivados do isopreno (IEPOX-SOA), OA com a presença de hidrocarbonetos (HOA) e OA vulcânico oxigenado (VOOA) e apenas na estação seca foi identificado o OA de queima de biomassa (BBOA). Sendo o OOA o fator dominante nas estações seca, úmida e transição, 47, 37 e 51%, respectivamente. A presença do fator IEPOX-SOA sugere que aerossóis derivados do isopreno tenham sido transportados por longas distâncias, possivelmente das terras baixas da Bolívia e Brasil. E a identificação do fator VOOA pela primeira vez sugere a presença de organosulfatos no aerossol presente em CHC.

Palavras-chave: Composição química. Partículas finas. Organosulfatos. ACSM. MAAP.

ABSTRACT

MOTA, LORRANY MARINS. **Chemical characterization of the submicron aerosol in Chacaltaya, Bolivia.** 2020. 72p. Dissertação (Meio Ambiente e Qualidade Ambiental) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG.

The aerosol consists of a mixture of solid and liquid particles suspended in the air, subject to size variation as a result of physical and chemical processes occurring in the atmosphere and with importance for atmospheric dynamics, as they influence the climate and affect human health. The aim of this research was to chemically characterize the submicrometric aerosol for one year (April/2018 to March/2019) into three periods: dry season (May to August/2018), wet season (December/2018 to March/2019) and transition period (April and September to November/2018) and to identify the main chemical classes of aerosols and organic components at observation site in Chacaltaya (CHC), Bolivia. CHC is located 30 km from La Paz, the country's capital, at 5240 m a.s.l. in the Andes Mountain. In order to better understand the aerosols properties, the Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor (Q-ACSM) was used to characterize its non-refractory fraction and the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) detected the concentration of black carbon (BC). On average, the aerosol was composed of 41% organics, 32% sulfate, 10% ammonium, 9% BC, 8% nitrate and less than 1% chloride. The diurnal profile of the compounds shows an increase in concentration around 10am (local time) due to the development of the planetary boundary layer (PBL) and the arrival of air mass with pollutants from La Paz and El Alto in CHC. The nitrate and chloride species were identified during the arrival of these air masses and could possibly be used as air pollution tracers for these sources. Five factors were identified in the organic aerosol (OA) by the Positive Matrix Factorization (PMF), four of them being present in the three periods: oxygenated OA (OOA), isoprene derived epoxydiol-secondary OA (IEPOX-SOA), with the presence of hydrocarbons (HOA) and volcanic-related OA (VOOA) and only in the dry season the biomass burning OA (BBOA) was identified. OOA was the dominant factor in the dry, wet and transition 47, 37 e 51%, respectively. The presence of IEPOX-SOA factor suggests that aerosols derived from isoprene have been transported over long distances, possibly from the lowlands of Bolivia and Brazil. The identification of VOOA aerosol factor for the first time, suggests the presence of organosulfates in the aerosol present in CHC station.

Keywords: Chemical composition. Fine particles. Organosulfates. ACSM. MAAP.

1 INTRODUÇÃO

O aerossol corresponde a uma mistura de partículas sólidas e/ou líquidas presentes na atmosfera com diâmetro na escala de nanômetros a micrômetros, pode ser de origem natural ou antropogênica e atividades como combustão de combustível por veículos, processos industriais, queima de biomassa, atividades vulcânicas, poeira, detritos de solo, rochas e fragmentos de plantas, por exemplo, são algumas das fontes de aerossol para a atmosfera.

O aerossol submicrométrico é composto, principalmente, por orgânicos, sulfato, nitrato, amônio, cloreto e BC. Quando inalado, é responsável por gerar consequências à saúde humana como doenças cardiovasculares, pulmonares, internações hospitalares e mortalidade (Bari, Kindzierski, 2018; Ciarelli *et al.*, 2016; Freitas *et al.*, 2016; Karagulian *et al.*, 2015; Reis *et al.*, 2017; Rizky, Yolla, Ramdhan, 2016; Rodrigues *et al.*, 2017; Vardar *et al.*, 2014) sendo, deste modo, considerado um poluente atmosférico. Além disso, o aerossol está relacionado com mudanças climáticas, uma vez que estão envolvidos na formação de nuvens, precipitação e absorção/espalhamento de radiação solar.

Para se estudar a composição química do aerossol foi utilizado o Q-ACSM para caracterizar a fração não refratária do aerossol e o MAAP para medir a concentração de BC numa estação meteorológica localizada em Chacaltaya, Bolívia. No sentido de compreender melhor as características dos aerossóis, o presente estudo se faz importante diante do uso de instrumentos com medidas online e que permite resultados com elevada resolução temporal, tornando possível a obtenção de resultados rápidos, investigação detalhada e percepção de variações mais claras ao longo do tempo, tendências e dinâmica atmosférica e assim explorar informações normalmente não acessíveis por metodologias offline (Ripoll *et al.*, 2015; Timonen *et al.*, 2010).

Além disso, o estudo apresentado é original no sentido de que as medidas apresentadas são as primeiras obtidas pelo Q-ACSM na estação em Chacaltaya; neste contexto, pouco se sabe sobre os aerossóis dessa região remota. Os dados obtidos através deste estudo poderão servir de base para futuros modelos de previsão atmosférica regionais e globais.

Para a identificação das fontes de emissão de aerossol, foi utilizado o PMF que busca identificar os diferentes componentes da fração orgânica do aerossol submicrométrico (Paatero, Tapper, 1994; Ulbrich *et al.*, 2009).

O presente trabalho teve como objetivo caracterizar quimicamente o aerossol submicrométrico em CHC durante um ano (abril/2018 a março/2019), identificar os principais

componentes orgânicos, as principais fontes dos aerossóis com base na composição química e ciclo diurno e os parâmetros meteorológicos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Aerossóis

Os aerossóis consistem numa mistura de partículas líquidas e/ou sólidas em suspensão na atmosfera com diâmetro na escala de nanômetros a micrômetros, estando sujeitos a processos físico-químicos que alteram suas propriedades. São exemplos destes processos, condensação e evaporação de partículas (Seinfeld, Pandis, 2016) e coagulação com outras partículas (Lushnikov, 2010), alterando, desse modo, a forma e o tamanho do aerossol.

Conforme descrito por Seinfeld e Pandis (2016), o aerossol pode ser classificado de acordo com seu diâmetro (d) em moda de nucleação ($d < 0,01 \mu\text{m}$), Aitken ($0,01 \mu\text{m} < d < 0,1 \mu\text{m}$), de acumulação ($0,1 \mu\text{m} < d < 2,5 \mu\text{m}$) e moda grossa ($d > 2,5 \mu\text{m}$). Os aerossóis com $d < 2,5 \mu\text{m}$ também são conhecidos por aerossóis finos e quando menor do que $1 \mu\text{m}$ como submicrométrico.

A Figura 1 apresenta alguns exemplos de material particulado presente em cada moda de aerossol, sendo exemplos de aerossóis comumente encontrados na moda Aitken: fuligem, ácido sulfúrico e cristais bio-orgânicos, na moda de acumulação: sulfato de amônio, aerossol marinho e aerossol de queima de biomassa, e da moda grossa: areia, sal marinho e pólen. Além disso, conforme apresentado na parte inferior da figura, as modas de nucleação e Aitken são formadas por número maior de partículas, no entanto, o volume ocupado é menor, já que o diâmetro destas partículas é muito pequeno. Por outro lado, os aerossóis nas modas de acumulação e grossa apresentam maior volume, uma vez que seu diâmetro é maior.

Sua composição química é formada, principalmente, por orgânicos, sulfato, nitrato, amônio, cloreto, *black carbon*, metais e água (Bari, Kindzierki, 2018; Elbert *et al.*, 2007; Karagulian *et al.*, 2015). Segundo Seinfeld e Pandis (2016), as partículas finas chegam a permanecer semanas suspensas na atmosfera, enquanto as partículas grossas permanecem de minutos a dias, uma vez que seu diâmetro é maior e sofre a ação mais intensa da gravidade.

Além das classificações mencionadas, ainda é possível dividi-los em aerossóis primários e secundários; o primeiro pode ser emitido por fontes naturais ou antropogênicas diretamente para a atmosfera, como fontes biogênicas, queima de biomassa, processos de combustão e

processos industriais. Enquanto os aerossóis secundários são formados na atmosfera e originam do resultado de processos físicos e químicos (Guenther *et al.*, 2006; Seinfeld, Pandis, 2016), resultando da conversão gás-partícula.

Os aerossóis atmosféricos são de grande importância para a formação de nuvens, ciclo hidrológico, balanço de radiação do planeta, além de provocar efeitos adversos à saúde humana.

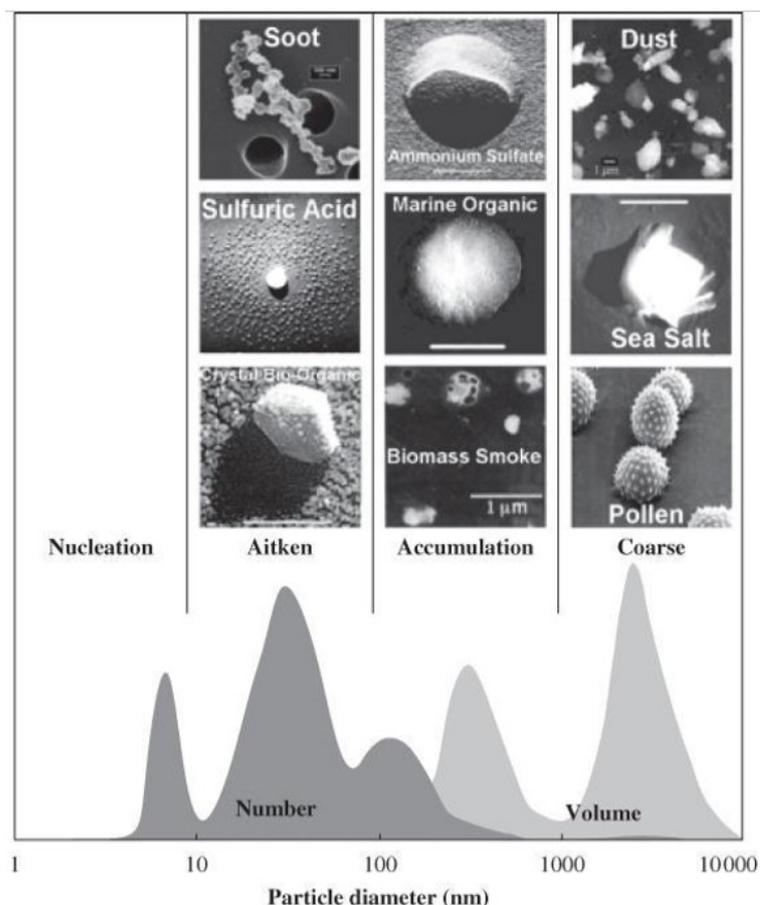


Figura 1. Classificação do tamanho, número de partículas e volume das modas. Fonte: Brasseur *et al.* (2003).

No que diz respeito às fontes dos aerossóis, estas podem ser divididas entre naturais e antropogênicas. São exemplos de emissões por fontes naturais: vulcões, processos que ocorrem no solo, na vegetação e nos oceanos (Estados Unidos, 1996), por exemplo, e o segundo é referente a emissões provenientes de queima de combustível, emissões industriais, queima de biomassa e uso de fertilizantes (Seinfeld; Pandis, 2016).

Apesar de serem tratadas como sinônimos em alguns trabalhos, as fontes naturais e biogênicas se diferem porque o primeiro termo é mais abrangente, no sentido de ser emitido sem influência antropogênica, e o segundo é um subconjunto da natural, voltado para

caracterizar as partículas resultantes de atividade biológica, como pólen, fungos, bactérias, vírus e fragmentos de folhas (Elbert *et al.*, 2007; Artaxo *et al.*, 2006; Estados Unidos, 1996). O aerossol proveniente de uma fonte natural pode ter origem não apenas biogênica, mas também geogênica, como vulcões, e resultantes de atividades meteorológicas, como relâmpagos e queimadas espontâneas (Estados Unidos, 1996; Reimann *et al.*, 2007).

Especialmente nas áreas urbanas, as fontes antropogênicas veiculares são grandes contribuintes para a concentração de aerossóis na atmosfera, a queima de combustível por automóveis, indústrias e a queima de madeira em lareiras também contribuem significativamente para a emissão de aerossóis (Seinfeld, Pandis, 2016).

Algumas emissões primárias são decorrentes de fontes naturais, porém ainda se percebe uma fração de emissão primária proveniente de fontes antropogênicas. As emissões de aerossóis primários recebem este nome, pois são aquelas que são emitidos diretamente para a atmosfera (Rogge *et al.*, 1996). Já o aerossol secundário é resultado de processos físicos (nucleação, condensação e evaporação) e químicos (oxidação e fotoquímica) na atmosfera (Finlayson-Pitts, Pitts Jr, 2000).

A Figura 2 descreve o processo de emissão de fontes biogênicas e antropogênicas. A emissão biogênica de compostos orgânicos voláteis (COVs) passa por um processo de oxidação para a fase particulada com a formação do aerossol secundário, enquanto a emissão antropogênica libera partículas que influenciam os processos naturais de formação do aerossol submicrométrico na atmosfera, apesar de existir também emissões primárias presentes durante a preparação de alimentos e alguns gases da atividade veicular e industrial (Sá *et al.*, 2018).

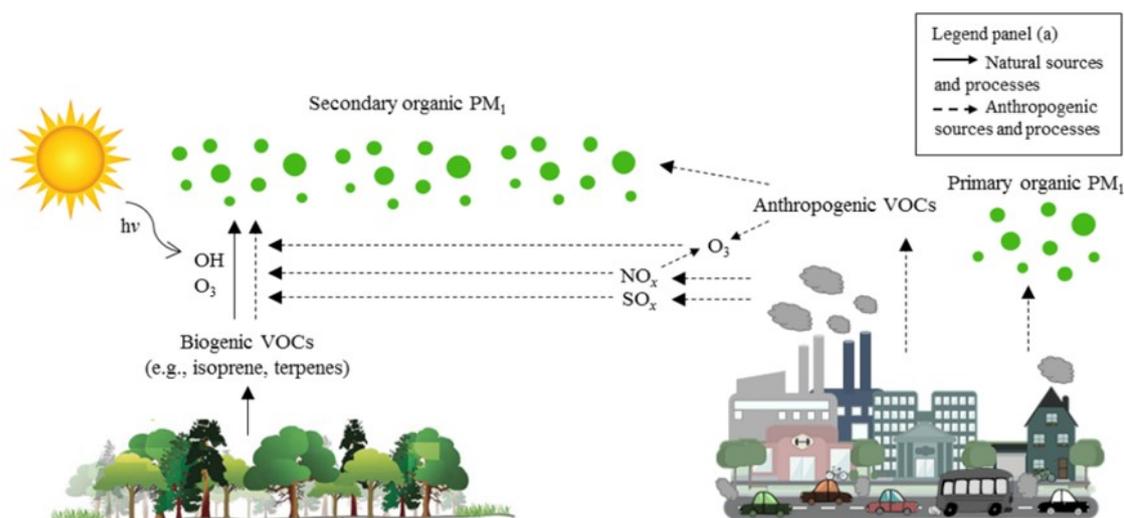


Figura 2. Processo de emissão de fontes biogênicas e antropogênicas. Fonte: Sá *et al.*, 2018.

2.2 Importância dos aerossóis finos

A presença de aerossóis na atmosfera está diretamente relacionada à formação dos núcleos de condensação de nuvens (NCN), podendo estes influenciar em suas propriedades (Nenes *et al.*, 2002) e interferir na absorção/espalhamento da radiação (Estados Unidos, 2014). A absorção de radiação pelos aerossóis emitidos na baixa atmosfera aquece a mesma (Johnson *et al.*, 2004), influenciando diretamente nos padrões e intensidade de precipitações (Gonçalves *et al.*, 2015; Rosenfeld *et al.*, 2008).

Os aerossóis influenciam no balanço de energia que leva a formação de nuvens (Koren *et al.*, 2004; Lohmann, Feichter, 2005), gerando até mesmo efeitos contrários na atmosfera, se por um lado, nuvens formadas pela baixa presença de NCN fazem com que a precipitação seja rápida, por outro, a elevada presença de aerossóis dificulta a conversão da nuvem em precipitação, pois o vapor d'água em suspensão é nucleado em gotas menores que são rapidamente evaporadas, reduzindo a capacidade de se aglomerar em quantidade suficiente ao redor do aerossol para a formação de nuvens que levem à precipitação (Rosenfeld, 1999; Andreae *et al.*, 2004; Borys *et al.*, 2000; Rosenfeld *et al.*, 2008).

A presença do aerossol na atmosfera, além de contribuir para mudanças climáticas, está relacionada a efeitos na saúde humana, gerando consequências, especialmente, para o sistema respiratório e cardiovascular (Alves, *et al.*, 2015; Karagulian *et al.*, 2015; Pope *et al.*, 2009), sendo o diâmetro da partícula determinante para a facilidade com a qual atinge o sistema respiratório (Estados Unidos, 2014). Existem ainda estudos que relacionam o aumento da incidência de casos com desfechos em problemas respiratórios em cidades mais populosas (Pope, Dockery, 2006). Outros efeitos do aerossol na saúde podem ser vistos na Figura 3.

Nesse sentido, a gestão da qualidade do ar se mostra importante para controlar as emissões de aerossóis e estabelecer parâmetros baseados na concentração de um poluente na atmosfera e os efeitos à saúde (Bari, Kindzierki, 2018; Guzmán *et al.*, 2017). A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda como padrão de qualidade do ar a média diária de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ para partículas com até $10 \mu\text{m}$ de diâmetro e de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ para aquelas com até $2,5 \mu\text{m}$ (WHO, 2006). No que diz respeito ao aerossol submicrométrico, as pesquisas ainda são escassas, não havendo limite de concentração estabelecido.

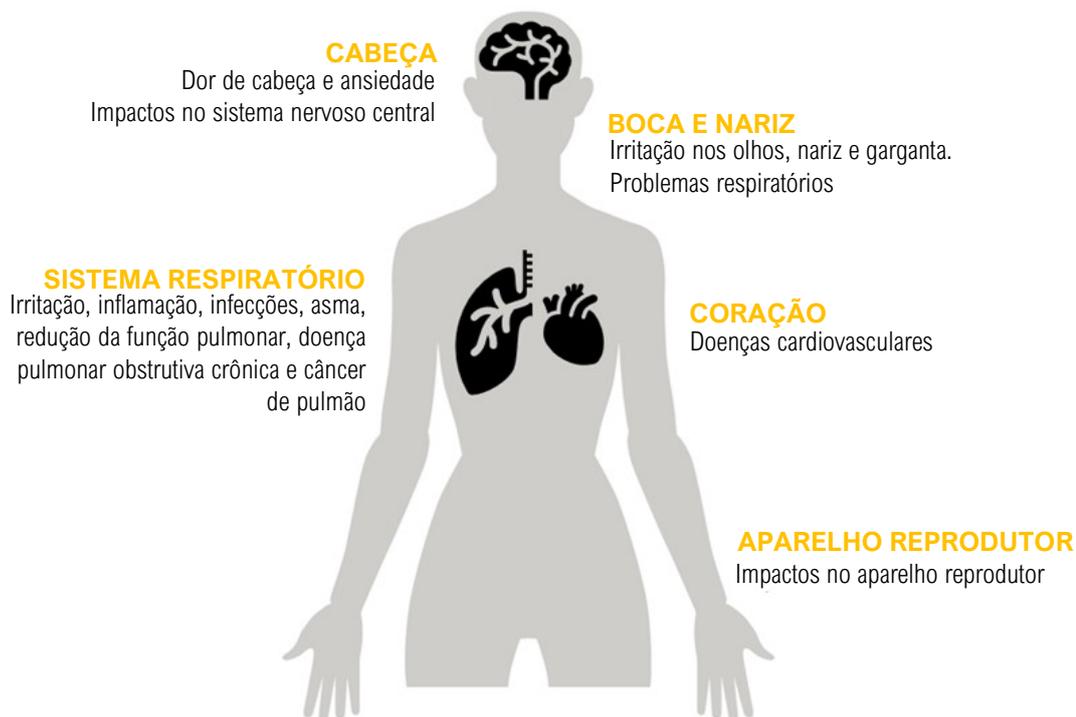


Figura 3. Efeitos do aerossol na saúde. Fonte: wribrasil.org.br/pt/blog/2018/07/qual-o-impacto-da-poluicao-do-ar-na-saude (adaptado pela autora).

2.3 Composição química e fontes de aerossol submicrométrico

O aerossol submicrométrico pode ainda ser dividido entre uma fração inorgânica, formada por compostos com nitrato, sulfato, amônio e cloreto em sua composição, e uma fração composta por material carbonáceo. Neste estudo não será abordada a presença de metais, pois o instrumento utilizado (Q-ACSM, ver seção 3.2.1) não mediu sua concentração, uma vez que é necessária uma temperatura mais elevada do que a atual aplicada (600°C) para vaporização e detecção de metais.

O nitrato encontrado no aerossol pode ser resultado da reação do O_2 com o N_2 proveniente de queima de combustíveis fósseis, tais como gasolina, diesel e carvão e em ambientes urbanos, o nitrato tem sido associado principalmente às emissões veiculares. Além disso, este composto também é encontrado em processos de queima de madeira, resíduos, fundições e desgaste de freio de veículos, por exemplo. De acordo com a fonte de emissão do nitrato, pode ser encontrado na forma de nitrato de amônio (NH_4NO_3) que é resultado da reação em fase gasosa do ácido nítrico (HNO_3) com a amônia (NH_3).

Em relação à presença de sulfato nos aerossóis, a forma mais encontrada deste composto é como sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$; $(NH_4)_3H(SO_4)_2$), sendo a forma ácida do sulfato normalmente neutralizada pela presença de amônia (NH_3) (Seinfeld, Pandis, 2016).

A fração carbonácea do aerossol é formada por carbono elementar (do inglês: *elemental carbon*, EC) e carbono orgânico (do inglês: *organic carbon*, OC). O EC é emitido diretamente para a atmosfera durante processos de combustão incompleta e apresenta forma irregular. A fração de EC encontrada no aerossol é relativamente pequena, porém, sua presença é considerada importante pela sua toxicidade e capacidade de absorver a radiação solar (Seinfeld, Pandis, 2016). Durante a combustão incompleta de combustíveis, a fuligem pode ser formada como subproduto.

A fuligem é formada por um aglomerado de partículas de carbono na fase sólida que se agrupam em cadeias retas ou ramificadas (Figura 4). Esta espécie em contato com a atmosfera é cercada por compostos orgânicos e inorgânicos que mudam as propriedades óticas do aerossol (Adachi *et al.*, 2010). Segundo Seinfeld e Pandis (2016), cerca de 90% da massa de EC é emitida na forma de partículas submicrométricas. Quando o EC é medido utilizando métodos óticos, ao invés de térmicos, este é referenciado como BC.

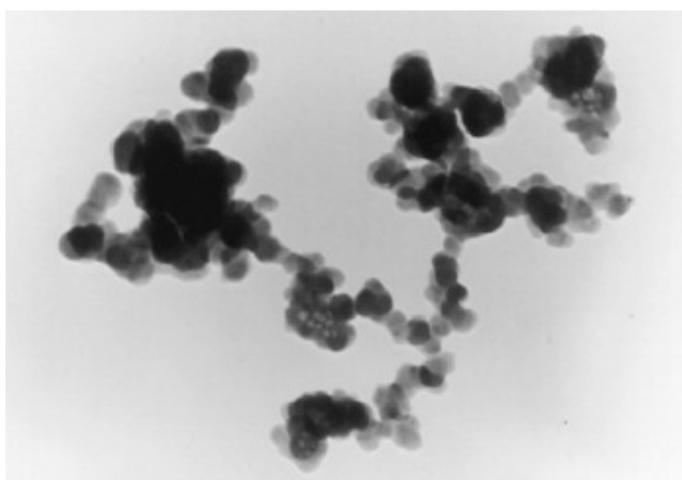


Figura 4. Morfologia da fuligem com estrutura em uma cadeia de partículas na escala de nanômetros. Fonte: Chylek, Jennings, Pinnick (2015).

Complementando a composição química predominante do aerossol, mencionada anteriormente, a Figura 5 apresenta o resultado do estudo desenvolvido por Zhang *et al.* (2007), realizado em 27 locais no hemisfério norte, 11 na área urbana, 11 na área rural e 5 a menos de 161 quilômetros a jusante das principais cidades, onde sua massa foi composta, em média, por orgânicos variando de 18–70%. Ao observar a quantidade de informações coletadas no hemisfério norte, percebe-se a importância de realizar medidas e investigar a dinâmica e composição do aerossol submicrométrico no hemisfério sul. Existem poucos estudos publicados da composição química do aerossol submicrométrico em regiões remotas, em

altitude, por exemplo, onde a formação e transporte de aerossóis livres de poluição possa ser estudada (Fröhlich *et al.*, 2015).

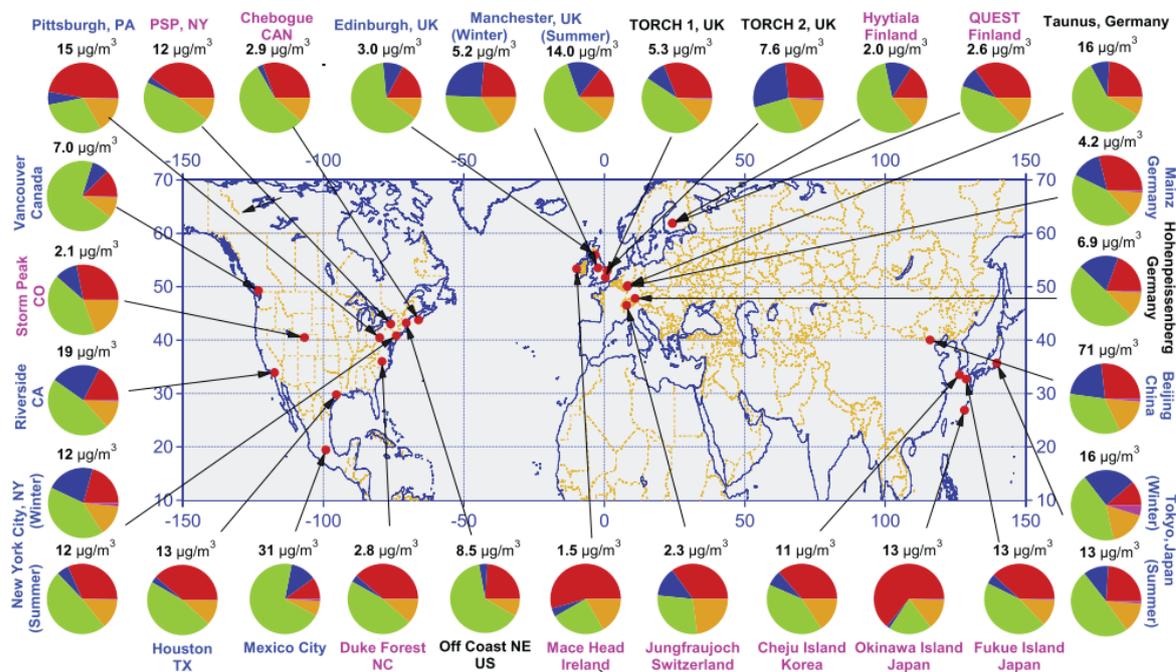


Figura 5. Localização das 27 localidades. As cores dos nomes do estudo indicam o tipo de local de amostragem: áreas urbanas (azul), menos de 161 quilômetros a jusante das principais cidades (preto) e áreas rurais/remotas (rosa). Os gráficos indicam a média da concentração de massa e a composição química: orgânicos (verde), sulfato (vermelho), nitrato (azul), amônio (laranja) e cloreto (roxo), de aerossol submicrométrico não refratário (NR-PM₁). Fonte: Zhang *et al.* (2007).

Estudos vêm sendo desenvolvidos no hemisfério sul buscando analisar o aerossol submicrométrico e/ou utilizando a mesma metodologia, além deste realizado em Chacaltaya, Bolívia, pode-se citar pesquisas em Santiago de Chile, Chile (Carbone *et al.*, 2013; Saarikoski *et al.*, 2019), e diversas em Manaus, Brasil (Hu *et al.*, 2015; Chen *et al.*, 2015; Stern, 2015; Fraund *et al.*, 2017; de Sá *et al.*, 2017; de Sá *et al.*, 2018; Shiling *et al.*, 2018; Cirino *et al.*, 2018; Saturno *et al.*, 2018).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição do local e período de estudo

As medidas realizadas neste estudo foram obtidas na estação de Chacaltaya, na Bolívia (16° 21.014' S, 68° 07.886' O), localizada cerca de 140 m abaixo do Monte Chacaltaya, um dos picos da Cordilheira dos Andes, e encontrada a 5.240 m de altitude (Figura 6). O sítio de observação se encontra a 30 km ao norte da capital do país, La Paz, com área metropolitana com cerca de 2 milhões de habitantes (www.ine.gob.bo/), e apresenta uma estação seca entre os meses de maio e outubro e uma estação chuvosa de novembro a abril (Rose *et al.*, 2015). No entanto, estudos recentes têm sugerido os meses de maio a agosto como estação seca e os meses de dezembro a março como estação chuvosa (em fase de elaboração¹), desta forma, os meses de abril, setembro, outubro e novembro são considerados meses de transição entre as estações. A região apresenta clima Temperado (Cwb), com inverno seco e verão úmido, segundo a classificação climática de Köppen-Geiger (Peel, Finlayson, McMahon, 2007).

O sítio de observação, devido à região montanhosa do local, está sob influência de massas de ar vindas do Altiplano, localizado na direção noroeste/oeste de CHC (~3.800 m de altitude), das Terras Baixas, a nordeste/leste (200-400 m de altitude), e de La Paz, ao sul (3.200-4.000 m de altitude). A cidade apresenta uma frota antiga e com elevada quantidade de veículos com queima de gasolina pelos automóveis e diesel por veículos pesados (Wiedensohler *et al.*, 2018). No último levantamento realizado pelo Instituto Nacional de Estatística, em 2019, La Paz era o município com maior número de veículos registrados no país, representando 23,4% (471.873 veículos) de toda a frota veicular e com aumento de 5% em relação ao ano anterior (www.ine.gob.bo/).

Além disso, regiões metropolitanas em altitude são de interesse, pois diante de seu rápido crescimento, as emissões provenientes de fontes poluidoras que podem ser transportadas para elevadas altitudes devido à convecção térmica e efeito chaminé causado pela montanha, onde tendem a subir pela movimentação do ar (Chen *et al.*, 2009b).

As medidas referem-se ao período de um ano, iniciando em 01 de abril de 2018 e finalizando em 31 de março de 2019, correspondendo às primeiras medidas obtidas pelo Q-ACSM para caracterizar o aerossol submicrométrico em CHC.

¹Esta informação será publicada no artigo de periódico intitulado *Eight years (2012-2019) of atmospheric observations at the world's highest GAW station: Chacaltaya (5240 m asl), Bolivia*, de autoria de Marcos Andrade, da Universidad Mayor de San Andres, com publicação prevista para 2020.



Figura 6. Mapa com localização de Chacaltaya (a) e mapa de relevo com localização de Chacaltaya ao norte e da capital La Paz ao sul (b). Fonte: Google Earth.

3.2 Instrumentação

3.2.1 Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)

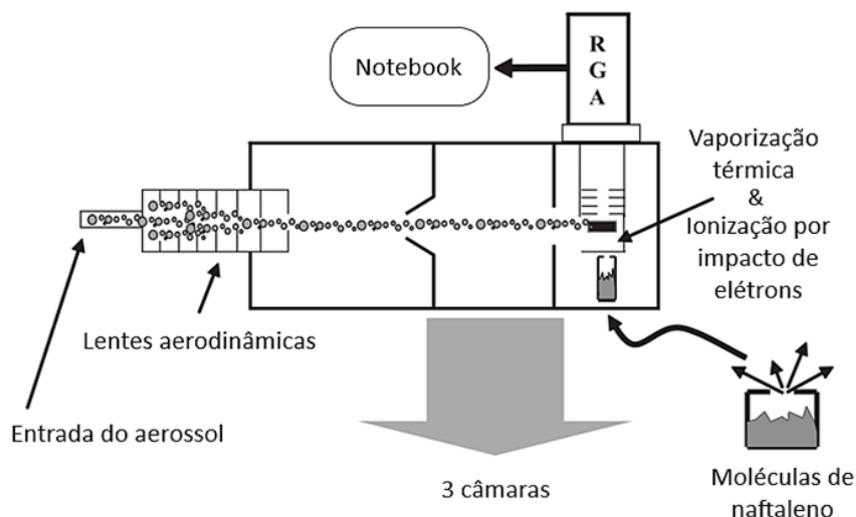
O ACSM é um espectrômetro de massa, fabricado pela Aerodyne Research Inc., utilizado para caracterizar a fração não refratária do aerossol, fornecendo os espectros e cargas da massa do aerossol, posteriormente transformados em concentração de massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos

compostos utilizados neste estudo, orgânicos, sulfato, nitrato, amônio e cloreto, com resolução de tempo de 30 minutos (Ng *et al.*, 2011). Este instrumento é facilmente transportável, opera com pouca intervenção do usuário e utiliza componentes de menor custo, porém, o ACSM não é capaz de medir distribuição de tamanho das partículas e sua sensibilidade e resolução são menores quando comparados com o *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) um outro espectrômetro de massa comumente utilizado para caracterização química de aerossol.

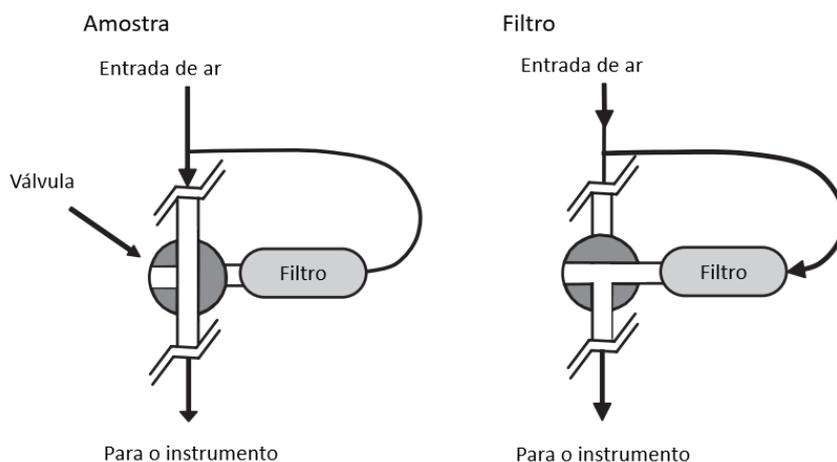
O ACSM (Figura 7a) é formado por três câmaras a vácuo bombeadas por duas bombas Varian V301 e uma bomba V81 (ou bombas turbo Pfeiffer equivalentes, duas HP300 e uma HP80), e apoiadas por uma pequena bomba de diafragma (Vacuubrand, MD1), precedidas por um conjunto de lentes aerodinâmicas responsáveis por focar as partículas que chegam ao instrumento num feixe contínuo; por apresentar uma câmara mais curta, este feixe de ar é mais intenso do que no AMS. Em seguida, o feixe segue pelas duas primeiras câmaras até a terceira, também chamada de câmara de detecção, onde o material não-refratário sofre vaporização térmica à 600°C, seguido por ionização por impacto de elétrons a 70eV e logo após é detectado e caracterizado pelo espectrômetro de massa de análise de gás residual (do inglês: *residual gas analyser*, RGA) com sistema Pfeiffer Vacuum Prisma Plus (Ng *et al.*, 2011). A concentração de massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) fornecida pelo instrumento é determinada pelo sinal do íon de cada fragmento no espectro de massa (íons/s).

O instrumento apresenta ainda um sistema de válvulas (Figura 7b) na entrada de ar responsável por medir, alternadamente, uma amostra do ar, onde o aerossol é amostrado diretamente do ambiente para o ACSM, e uma amostra com filtro, onde o aerossol é removido e uma amostra livre de partículas é direcionada para o espectrômetro. O sinal medido é obtido pela diferença entre o que foi medido pela amostra de ar e pela amostra com filtro.

Na câmara de detecção, existe uma fonte de naftaleno, responsável pela calibração interna da eficiência de ionização do espectro de massa e monitoramento do desempenho do ACSM (Ng *et al.*, 2011), estando num recipiente de aço inoxidável (~0,5 cc) com uma saída de 1 μm (Lenox Laser). A presença do naftaleno é constante, uma vez que é uma calibração interna e é detectada no instrumento na razão massa-carga (m/z) 128. Além disso, o sinal do naftaleno varia de acordo com a temperatura da câmara de vácuo do ACSM, podendo ser utilizado para ajustes nas concentrações de massa dos compostos.



(a)



(b)

Figura 7. Esquema do ACSM (a) e sistema de válvula utilizado no ACSM com entrada do ar do ambiente num primeiro momento e entrada do ar com direcionamento para o filtro no segundo (b). Fonte: NG *et al.*, 2011.

Para a calibração de massa, foi usado o nitrato de amônio (NH_4NO_3) como fator de resposta (do inglês: *response factor*, RF) do instrumento (Ng *et al.*, 2011) por ser facilmente focado pelas lentes aerodinâmicas e alcançar 100% de eficiência de vaporização, ou seja, uma eficiência de coleta (do inglês: *Collection efficiency*, CE) igual a 1,0. Além disso, seu tamanho é conhecido (300nm de diâmetro), bem como o número de partículas, por meio da utilização do Analisador de Mobilidade Diferencial e do Contador de Partículas de Condensação (do inglês: *Differential Mobility Analyser*, DMA, e *Condensation Particle Counter*, CPC), sendo assim, a massa das partículas pode ser calculada. Em função da altitude, o valor da voltagem referente ao tamanho de 300nm de diâmetro das partículas de nitrato de amônio precisou ser corrigido.

Para compensar os valores das concentrações detectados pelo ACSM, foi estimado o valor da CE. Este valor está sujeito a variação devido à não-esfericidade do aerossol, a composição química e o estado físico em que se encontra, interferindo na porção de partículas que atinge o vaporizador e é detectada pelo instrumento. A CE é expressa de acordo com a Equação 1:

$$CE(d_{va}) = E_L(d_{va}) \times E_S(d_{va}) \times E_b(d_{va}) \quad (\text{Equação 1})$$

Onde E_L é a eficiência de transmissão da lente aerodinâmica para partículas esféricas, E_S é a perda de transmissão devido à não-esfericidade da partícula, E_b é a eficiência com a qual uma partícula que impacta o vaporizador é detectada e d_{va} é o diâmetro aerodinâmico no vácuo.

Neste estudo foi utilizado algoritmo disponibilizados por Middlebrooke *et al.* (2012) para o cálculo do CE ao longo do tempo e os valores obtidos variaram de 0,45 a 1,0.

E o nível de acidez do aerossol é estimado pela razão entre a concentração de amônio medido e de amônio predito (concentração teoricamente prevista e necessária para neutralizar a concentração de massa de ânions inorgânicos do aerossol) e é obtida pela Equação 2 (Middlebrooke *et al.*, 2012).

$$\text{amônio predito} = 18 \times \left(\frac{\text{sulfato}}{96} \times 2 + \frac{\text{nitrato}}{62} + \frac{\text{cloreto}}{35,45} \right) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde o sulfato, nitrato e cloreto são as concentrações dos respectivos compostos encontrados no aerossol ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Finalmente, para garantir o fluxo de massa na entrada do instrumento, foi utilizado um orifício crítico de 130 μm de diâmetro, ao invés dos tradicionais de 100 μm . Isto foi necessário em função da baixíssima pressão atmosférica local (~ 550 hPa). O mesmo procedimento foi adotado para outros estudos em altitude (Frölich *et al.*, 2013).

3.2.2 Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP)

A absorção de radiação pelo aerossol é uma propriedade relevante determinada por sua capacidade em absorver luz visível, sendo o BC um componente importante, pois suas propriedades são capazes de influenciar no clima. O MAAP (Thermo ScientificTM, modelo 5012, Figura 8) mede a concentração de BC equivalente por meio do coeficiente de absorção

de luz do aerossol relacionado com a sua concentração, onde é medida a atenuação de um feixe luz, com comprimento de onda de 670 nm, transmitido através de um filtro de fibra de vidro (Hyvärinen *et al.*, 2013). Ao fim, é descontado o espalhamento ótico que ocorre no filtro, bem como as interações entre partículas. As medidas realizadas pelo MAAP em CHC ocorrem com resolução de tempo de 1 minuto. Para conversão do valor de absorção (em unidades de M/m) para concentração de massa (em $\mu\text{g m}^{-3}$) foi utilizado o fator 6,6 m^2/g (Petzold, Schönlinner, 2004).



Figura 8. Multi-Angle Absorption Photometer. Fonte: aires.com.br/wp-content/uploads/2018/01/5012-MAAP.pdf

Neste instrumento, o fluxo de ar passa através de uma fita de filtro de fibra de vidro, fazendo com que o aerossol seja coletado. A luz transmitida pelo comprimento de onda é medida pela modificação em 3 ângulos diferentes no hemisfério anterior e posterior da fita e registrada com um fotodetector em $\theta_0=0^\circ$ (transmitância) e a luz refletida com os fotodetectores em $\theta_1=130^\circ$ e $\theta_2=165^\circ$ (reflectância, Figura 9). Em seguida, a fita de filtro se move para o próximo ponto de amostragem e é coletada uma amostra livre de partículas (Hyvärinen *et al.*, 2013).

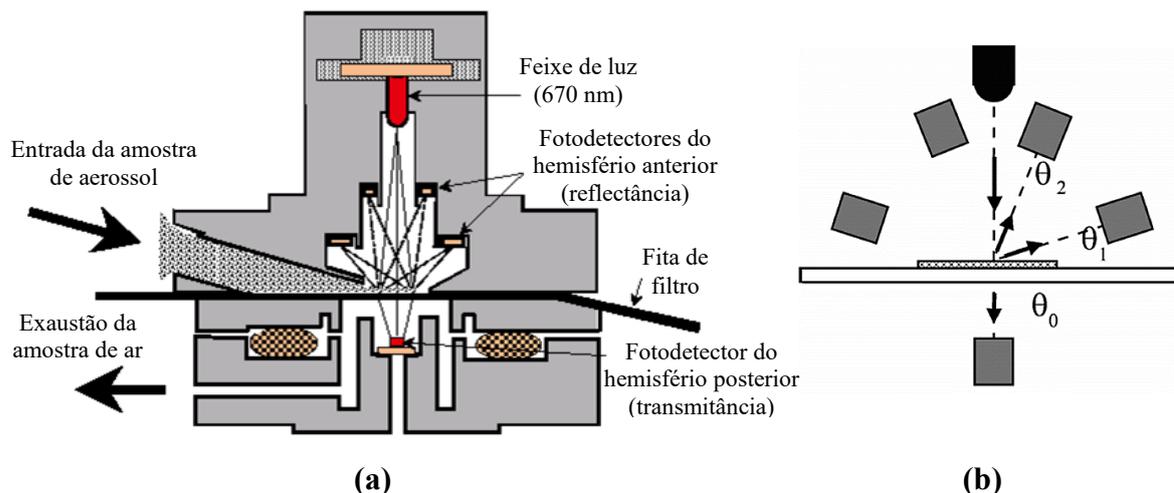


Figura 9. Esquema do MAAP (a) e dos 3 ângulos registrados pelos fotodetectores (b). Fonte: Petzold *et al.*, 2009 (a) e Petzold *et al.*, 2010 (b).

Após as medidas, são modelados processos de transferência radioativa que resulta no albedo de espalhamento e profundidade óptica do filtro com o aerossol correspondente aos sinais de transmitância e reflectância. O coeficiente de absorção pelo instrumento é dado pela Equação 3 (Petzold *et al.*, 2005):

$$b_{AP} \approx b_{ATN} = -\frac{A}{V}(1 - \omega_{\text{filtro}}) \times \tau_{\text{filtro}} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde b_{AP} é o coeficiente de absorção, b_{ATN} é a atenuação da luz, A é a área do filtro onde a amostra foi coletada, V é o volume da amostra, ω_{filtro} é o albedo de espalhamento e o τ_{filtro} é a profundidade óptica.

3.2.3 Automatic Wheater Station (AWS)

Para a obtenção dos dados meteorológicos, o sítio de observação em CHC faz uso de uma Estação Meteorológica Automática (Figura 10), sendo as medidas de temperatura do ar, umidade relativa, velocidade do vento e direção do vento realizadas com resolução de tempo de 1 minuto.

Figura 10. Estação Meteorológica Automática. Fonte: chacaltaya.edu.bo/automatic-weather-station.html



3.3 Processamento e análise de dados

Os dados referentes ao aerossol submicrométrico na estação de Chacaltaya foram analisados e processados pelo software Igor Pro 6.37 (Wavemetrics, Lake Oswego, OR), um software para análises estatísticas normalmente dedicado ao tratamento de dados nessa categoria de estudos que envolvem medidas da composição química do aerossol atmosférico. Este software tem a capacidade de operar e processar grandes conjuntos de dados por meio de um sistema de programação integrado onde o usuário fornece as funções, operações e comandos a serem realizados. Para o tratamento dos dados do Q-ACSM foi utilizado o algoritmo da Aerodyne Res. Inc. *acsm_local* versão 1615.

E o horário durante as medidas foi o *Coordinated Universal Time* (UTC), mas foi convertido para horário local de La Paz para facilitar a interpretação dos mesmos (*Greenwich Mean Time*, GMT-4).

3.3.1 Positive Matrix Factorization (PMF)

O uso do PMF como uma ferramenta de análise foi introduzido por Paatero e Tapper (1994) e vem sendo aplicado na identificação de tipos de fontes e/ou classes químicas de aerossol atmosférico para melhor compreensão de fontes emissoras (Hopke *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 1999; Ramadan *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2003; Larsen e Baker, 2003; Maykut *et al.*, 2003; Viana *et al.*, 2008; Ulbrich *et al.*, 2009). A utilização do PMF aplicada aos dados do Q-ACSM possibilita uma melhor identificação das classes químicas presentes na fração dos aerossóis orgânicos, bem como observado em diferentes trabalhos (Lanz *et al.*, 2007; Aiken *et al.*, 2009; Ng *et al.*, 2010; Mohn *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2012; Saarikoski *et al.*, 2012; Timonen *et al.*, 2013; Carbone *et al.*, 2013; Carbone *et al.*, 2014).

Este é um modelo de fatoração que não requer informações a priori sobre perfis dos fatores dos compostos orgânicos medidos e é organizado numa matriz de dados formada pela combinação do espectro de massa das variáveis, neste caso as razões massa-carga, as m/z , ou seja, a relação entre a massa e a carga dos fragmentos das moléculas após a ionização, e as linhas representam a escala de tempo (Figura 11).

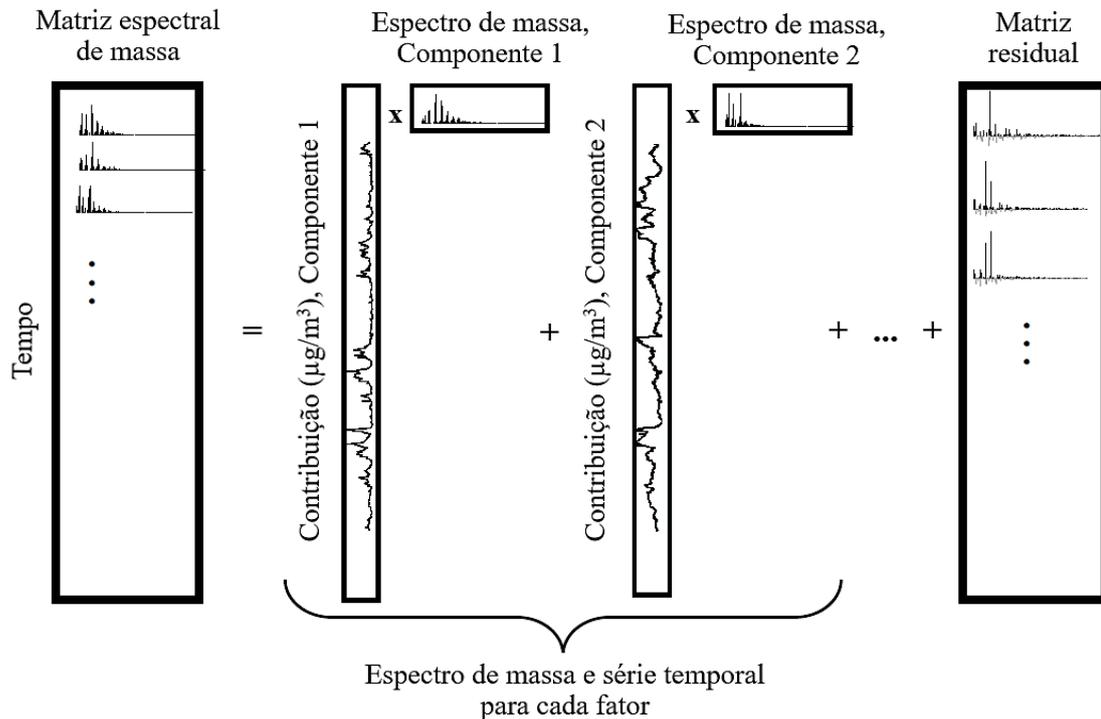


Figura 11. Esquema da fatoração do PMF. As séries temporais da contribuição dos fatores constituem a matriz G, os espectros de massa constituem a matriz F e a matriz residual constitui a matriz E na Equação 4. Fonte: Ulbrich *et al.*, 2009.

A matriz tem contribuição positiva, ou seja, não apresenta valores negativos (Paatero, Tapper, 1994), cabendo ao usuário  crítica decisão de selecionar o número de fatores que melhor explica os dados e o modelo está representado pela Equação 4:

$$x_{ij} = \sum_p g_{ip} \times f_{pi} + e_{ij} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde i e j se referem às linhas e colunas da matriz, respectivamente e x_{ij} é um elemento da matriz X, ou seja, do conjunto de séries temporais dos espectros de massa com dimensão $m \times n$. P é o número de fatores da solução, g_{ip} é um elemento da matriz G ($m \times n$) cujas colunas são as séries temporais dos fatores, f_{pi} é um elemento da matriz F ($p \times n$) cujas linhas são os perfis dos fatores e e_{ij} é um elemento da matriz E $m \times n$, que contm os resíduos não modelados pelo fator e pode ser representado por $E = X - GF$. O PMF ajusta as matrizes G e F aos dados utilizando os mínimos quadrados da função Q, representada na Equação 5:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde σ_{ij} é um elemento da matriz $m \times n$ das estimativas dos erros dos elementos da matriz X e Q representa a soma total do quadrado dos resíduos normalizados; caso todos os pontos da matriz estejam ajustados de acordo com o erro esperado, o valor absoluto e_{ij}/σ_{ij} é igual a 1, ou seja, o valor do Q esperado (Q_{exp}), se iguala ao grau de liberdade dos dados ajustados (Paatero *et al.*, 2002). Para dados do Q-ACSM, o Q_{exp} é aproximadamente igual a $m \times n$, que é o número de pontos na matriz de dados. Caso as considerações do modelo bilinear sejam apropriadas para o problema, sendo os dados a soma da quantidade variável de componentes com espectro de massa constante, e a estimativa dos erros estiverem corretas, são esperadas soluções com número de fatores com valor de Q/Q_{exp} próximo a 1 (Ulbrich *et al.*, 2009).

O PMF aplicado aos dados do Q-ACSM não identifica necessariamente diferentes fontes de emissão, mas sim diferentes componentes ou classes químicas de aerossóis, uma vez que analisa fragmentos de moléculas com características em comum (Zhang *et al.*, 2009; Ng *et al.*, 2011; Carbone *et al.*, 2013). Determinar o número de fatores é a decisão mais crítica no PMF (Ulbrich *et al.*, 2009). Este número foi determinado baseado no valor do parâmetro Q/Q_{exp} e, além disso, a relação com a concentração de massa da fração inorgânica do Q-ACSM, não inclusa no PMF, e dados meteorológicos. Neste estudo foram utilizadas 102 m/z e 13.013 medidas ao longo do tempo, divididas em três períodos (estação seca, úmida e de transição, Figura 12) sendo realizadas análises de PMF para cada período de forma individual.

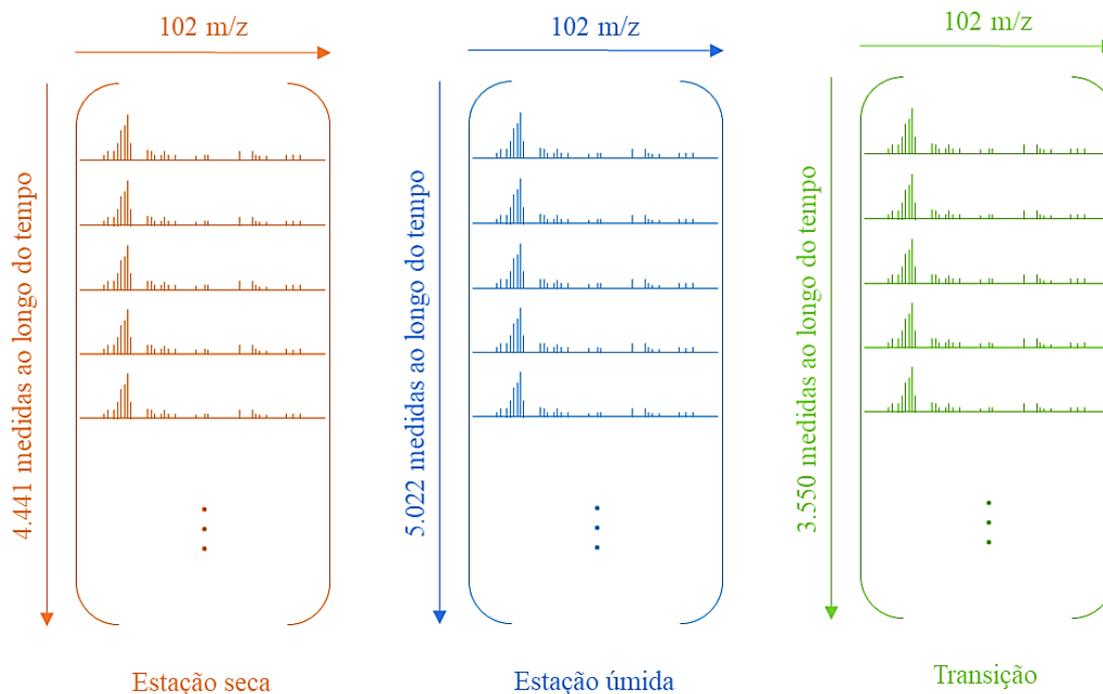


Figura 12. Dimensões das matrizes X para cada período (estação seca, úmida e transição), onde as colunas representam os espectros de cada m/z e as linhas o número de medidas realizadas ao longo do tempo.

Para analisar os resultados obtidos pelo PMF foi desenvolvida uma ferramenta personalizada de software aplicável ao Igor Pro: o *PMF Evaluation Tool* (PET). Demais informações a respeito da aplicação e interpretação do PMF podem ser vistas com mais detalhes em Ulbrich *et al.*, 2009.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Variáveis meteorológicas

A Figura 13 apresenta os dados da temperatura, umidade relativa do ar, velocidade e direção do vento obtidos no sítio de observação em Chacaltaya, sendo as medidas realizadas a cada um minuto. O estudo buscou dividir o período de 12 meses, que se iniciou em 01 de abril de 2018 e encerrou em 31 de março de 2019, em estação seca (maio, junho, julho e agosto/2018), estação úmida (dezembro/2018, janeiro, fevereiro e março/2019) e período de transição entre as estações (abril, setembro, outubro e novembro/2018) (em fase de elaboração)¹.

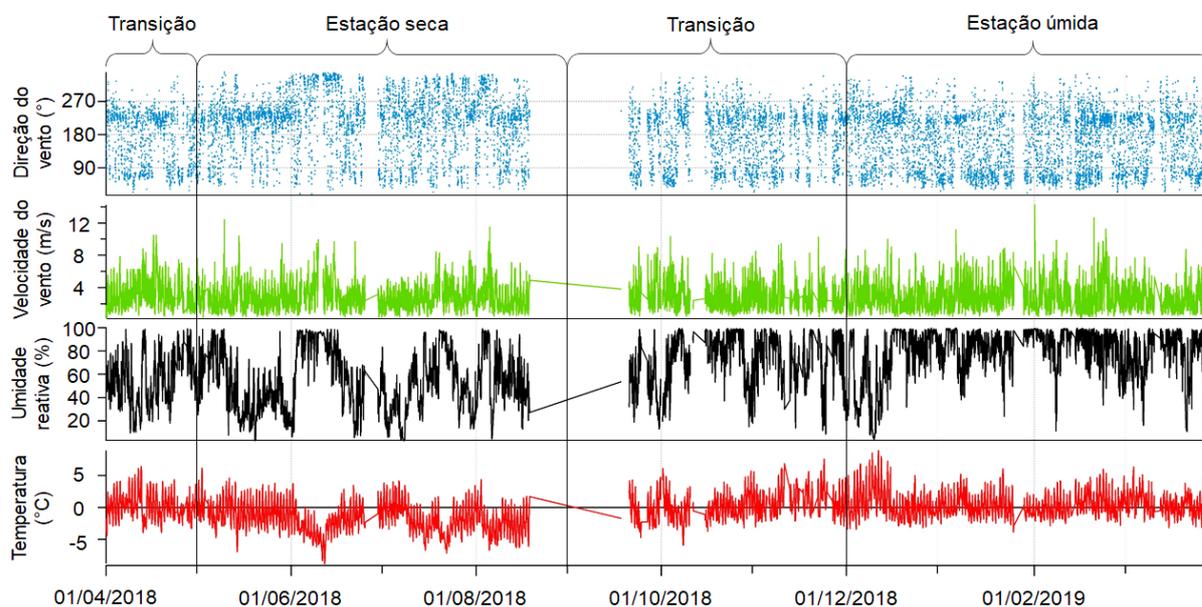


Figura 13. Condições meteorológicas na estação: temperatura (°C), umidade relativa (%), velocidade do vento (m/s) e direção do vento (°).

Visualizando o panorama geral na Figura 13, na estação seca observam-se mais episódios de temperatura negativa, umidade menos elevada e direção do vento de 180-270° (direção sudoeste) e 270-360° (direção noroeste). Já na estação úmida a temperatura está na

maior parte do tempo variando em torno de 0 °C, a umidade relativa é mais elevada e o vento que atinge CHC é oriundo principalmente de 0-90° (direção nordeste) e 180-270° (direção sudoeste), demonstrando que existe um perfil diferente entre as estações. Na transição, a umidade relativa e temperatura se mostram intermediárias às estações úmida e seca, bem como a direção predominante do vento.

Observa-se que a temperatura do ar apresentou elevada amplitude (19,6 °C) com valor mínimo de -9,0°C no dia 12/06/2018 (estação seca) e máxima de 10,6°C no dia 11/12/2018 (estação úmida, Tabela 1). Com relação à umidade relativa do ar, variável esta dependente da temperatura, é possível observar que o valor médio durante a estação seca é menor (53,7%) do que durante a estação úmida (78,4%) e que teve mínimo de 2,3% no dia 08/07/2018 (estação seca) e máximo de 99,8% no dia 20/02/2019 (estação úmida). Este comportamento era esperado, uma vez que durante a estação úmida ocorrem mais eventos de precipitação.

Tabela 1. Estatística descritiva dos dados de temperatura, umidade relativa e velocidade do vento para o período total e estações.

		Temperatura (°C)	Umidade relativa (%)	Velocidade do vento (m/s)
Período total	Média dos mínimos	-2,9	40,7	0,1
	Mínimo absoluto	-9,0	2,3	<0,1
	Média	-0,3	68,3	2,9
	Mediana	-0,4	71,7	2,5
	Máximo absoluto	10,6	99,8	17,7
	Média dos máximos	3,4	88,2	9,5
Estação seca	Média dos mínimos	-4,5	32,2	0,1
	Mínimo absoluto	-9,0	2,3	<0,1
	Média	-1,7	53,7	2,9
	Mediana	-1,9	51,9	2,5
	Máximo absoluto	7,1	99,1	16,5
	Média dos máximos	2,0	79,5	9,7
Estação úmida	Média dos mínimos	-2,1	51,8	<0,1
	Mínimo absoluto	-4,0	3,9	<0,1
	Média	0,4	78,4	2,9
	Mediana	0,1	84,6	2,5
	Máximo absoluto	10,6	99,8	17,7
	Média dos máximos	4,3	95,5	9,3
Transição	Média dos mínimos	-2,3	37,2	<0,1
	Mínimo absoluto	-6,1	5,8	<0,1
	Média	0,2	67,4	2,9
	Mediana	0,0	70,9	2,5
	Máximo absoluto	8,9	99,5	16,1
	Média dos máximos	4,0	89,2	9,6

Em relação às diferenças entre as médias dos valores máximos e dos mínimos diários, para a estação seca foram obtidos os seguintes valores de amplitude: 6,5°C para temperatura e 47,3% para umidade relativa, para a estação úmida: 6,4°C e 43,7%, respectivamente, e para a transição: 6,3°C e 52%, respectivamente (Tabela 1). Os valores médios de amplitude não tiveram grandes variações entre as estações, porém, os valores médios dos mínimos e máximos diários da temperatura e umidade relativa foram menores na estação seca, maiores na estação úmida e intermediários na transição.

Segundo o Serviço Nacional de Meteorologia e Hidrografia da Bolívia (<http://senamhi.gob.bo/index.php/inicio>), as temperaturas mínimas em La Paz durante os meses de maio a setembro, que correspondem à estação seca, chegam a ser negativas, atingindo -3,4°C, máxima de 13,9°C e amplitude de 17,3°C. Enquanto nos meses de dezembro a março, que correspondem a estação úmida, as temperaturas são mais elevadas, com mínimo de 4°C, máxima de 14,6°C e amplitude de 10,6°C. Essas amplitudes estão de acordo com o apresentado na Tabela 1, existe maior variação de temperatura da estação seca, quando comparada com a estação úmida, porém as temperaturas reportadas em CHC são menores devido à altitude do local.

A velocidade do vento se manteve com pouca variação ao longo do ano com velocidade média de 2,9 m/s para todos os períodos e média dos máximos de 9,7; 9,3 e 9,6 m/s para a estação seca, úmida e de transição, respectivamente. Os dados divulgados por Gassmann (2002) reportaram que a média da velocidade em CHC foi de 3,5 m/s, não sendo tão diferente dos valores encontrados neste estudo, tendo em vista sua variação ao longo do ano.

Durante todo o ano, o vento vem com maior frequência da direção sudoeste (210 e 240°, Figura 14), devido à cadeia de montanhas que mantêm uma direção preferencial do vento. Importante salientar que é nesta direção que está a da capital do país, La Paz. Jorquera *et al.* (2004), Morales (2006) e Seguel *et al.* (2009) indicaram que as condições topográficas podem influenciar na concentração de poluentes, portanto, é possível que massas de ar carregadas com poluentes locais cheguem na estação por essa direção.

Além disso, há chegada de massas de ar vinda da região nordeste (entre 45 e 75°), direção esta onde estão terras alagados, tanto no lado Boliviano, quanto no Brasileiro (Pantanal) e a Floresta Amazônica. Existe outra fração menor de massas de ar no sentido noroeste (entre 315 e 345°), as quais estão relacionadas às massas de ar vindas da região do Altiplano, local onde ocorrem emissões vulcânicas na região.

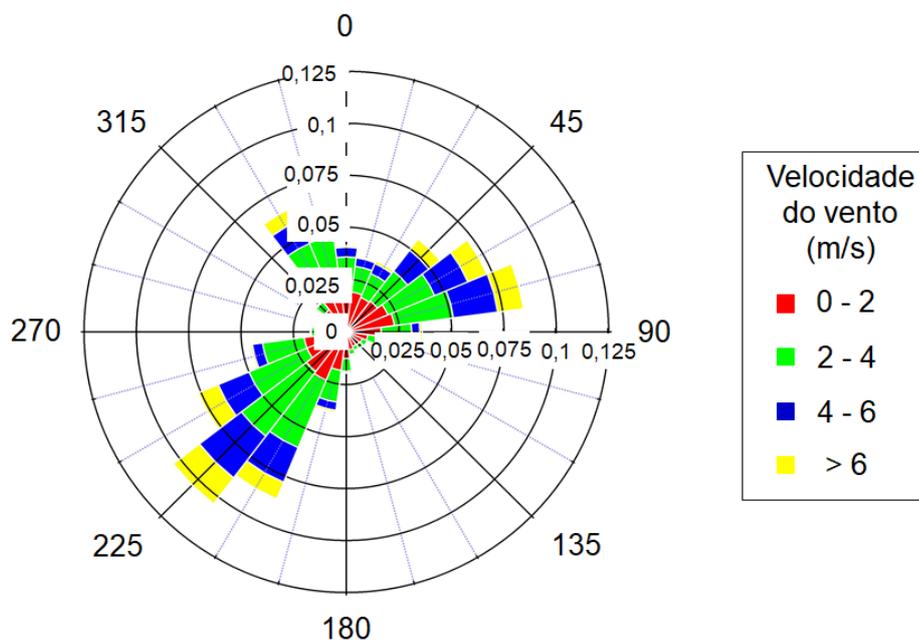


Figura 14. Rosa dos ventos indicando as direções predominantes do vento em todo o período. Os valores indicados nas circunferências concêntricas indicam a frequência da direção do vento (0-1, onde 1 indica 100%).

Wiedensohler *et al.* (2018) observaram que cerca de 10-15% da parcela de massa de ar que atinge CHC é oriunda de La Paz e El Alto, 2012, porém, aqui percebe-se uma variação na chegada da direção do vento. Somando-se as três maiores frequências vindas da direção sudoeste (210, 225 e 240°) obtém-se a parcela de 26% como sendo procedente de La Paz e El Alto. Gassmann (2002) mostrou que a direção do vento em CHC está fortemente ligada às estações do ano, sugerindo que sua variação esteja relacionada a uma escala continental e não local de movimentação das grandes massas de ar, o que causa essa dinâmica distinta nos valores de direção do vento encontrados entre as estações seca e úmida.

Devido a essas variações as estações seca, úmida e de transição serão estudadas individualmente.

4.1.1 Estação seca

Conforme mostra a Figura 15, a direção predominante do vento nesta estação é sudoeste (entre 210 e 240°) e noroeste (entre 330 e 360°), indicando que durante este período do ano a estação está mais susceptível a receber massas de ar do Altiplano e da cidade de La Paz.

Na estação seca, a temperatura e a umidade relativa do ar apresentam valores menores, características típicas do inverno do hemisfério sul, com temperatura média de -1,7°C, média

dos mínimos e máximos diários de $-4,5$ e $2,0^{\circ}\text{C}$, respectivamente, e umidade com média dos mínimos diários de $32,2\%$ e dos máximos de $79,5\%$, com média de $53,7\%$. Os valores de velocidade do vento variam entre $0,1$ e $9,7$ m/s com velocidade média de $2,9$ m/s (Tabela 1). O perfil diurno com maiores temperaturas do ar no período da tarde (Figura 15) está em acordo com o aumento da velocidade do vento, sugerindo a intensificação do transporte de massas de ar ao longo do dia devido ao aquecimento do ar próximo à superfície e consequente aumento da turbulência atmosférica.

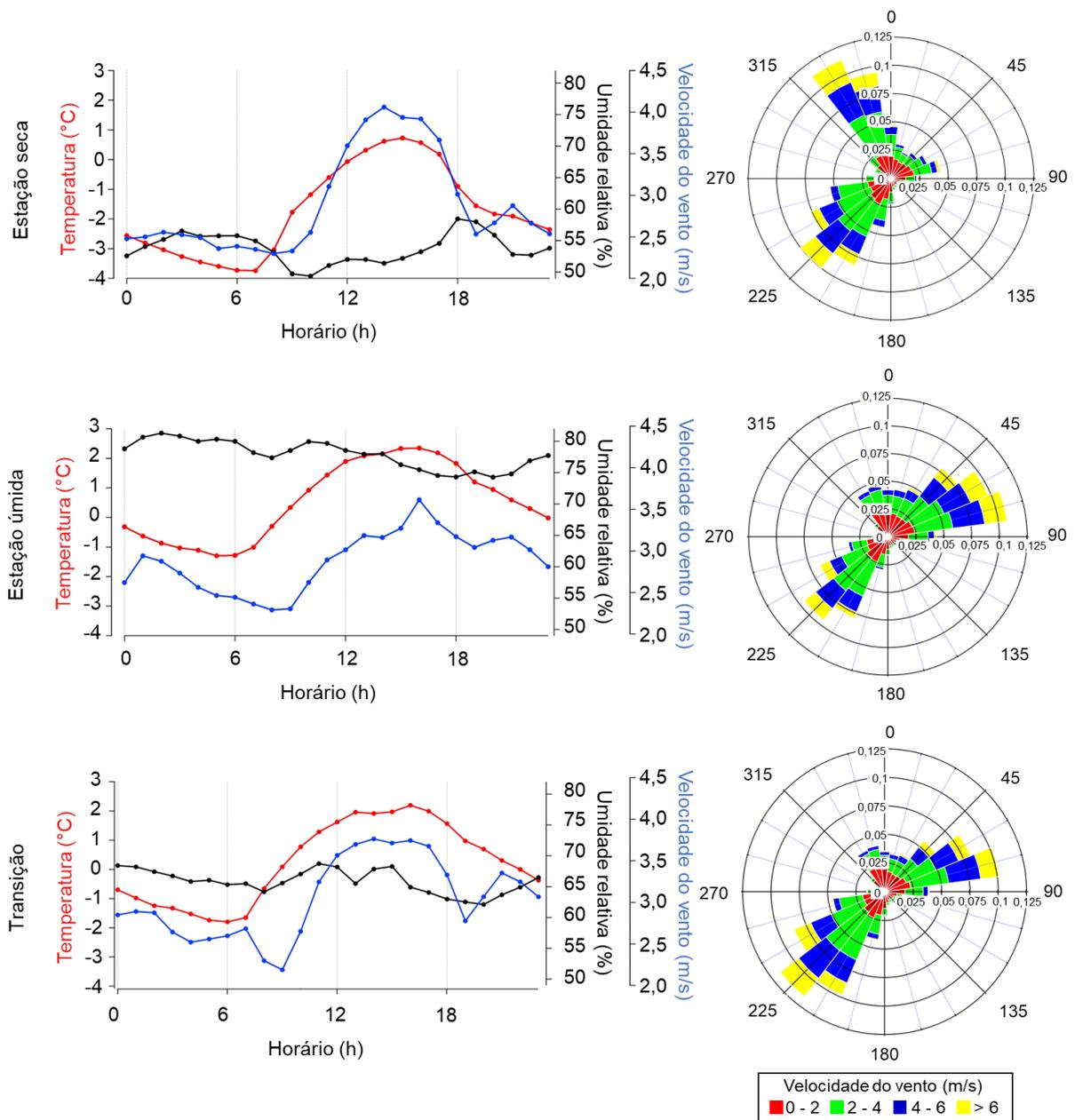


Figura 15. Perfil diário da temperatura, umidade relativa e velocidade do vento médio e rosa dos ventos para cada período. Os valores indicados nas circunferências concêntricas nas rosas dos ventos indicam a frequência da direção do vento (0-1, onde 1 indica 100%).

4.1.2 Estação úmida

Durante a estação úmida, a direção do vento apresentou duas direções preferenciais, a mais frequente de nordeste (45 e 75°) e a segunda de sudoeste (210 e 240°, Figura 15). Estando a Floresta Amazônica localizada a nordeste de CHC, durante a estação úmida espera-se forte contribuição desta fonte durante esta estação (Martin *et al.*, 2017).

A temperatura média do ar é 0,4°C, com média dos mínimos e máximos diários de -2,1 e 4,3°C e com amplitude de 6,4°C, semelhante à estação seca (6,5°C), e umidade relativa com média mínima e máxima diária de 51,8 e 95,5%, com média de 78,4% (Tabela 1). Nesta estação, a temperatura e a umidade relativa do ar são mais elevadas, como esperado, pois é neste período que se encontra o verão no hemisfério sul com elevação da temperatura no período da tarde pela dinâmica de aquecimento da atmosfera. Os valores de velocidade do vento estão semelhantes às outras estações, com velocidade média de 2,9 m/s e sem grandes variações longo do dia (Figura 15).

4.1.3 Transição

Durante o período de transição, a direção do vento em CHC se assemelha ao encontrado na estação úmida, no sentido de apresentar as direções nordeste e sudoeste como predominantes. A diferença está na frequência com que as massas de ar chegam de cada direção, sendo a sudoeste um pouco mais intensa do que a nordeste (Figura 15).

A temperatura média durante a transição é de 0,2°C e umidade relativa de 67,4%. A velocidade do vento tem variação média diária de 0,07 a 9,6, com velocidade média de 2,9 m/s, com pequena diferença entre as outras estações (Tabela 1). Neste período, os valores da temperatura do ar se assemelham ao encontrado na estação úmida e umidade intermediária às outras duas estações. O perfil diário da temperatura, bem como a umidade relativa média foi intermediário, enquanto na estação seca os valores diários são menores e na estação úmida mais elevados.

4.2 Composição química do aerossol submicrométrico

A série temporal da composição química do aerossol submicrométrico está representada na Figura 16 e, em média, o aerossol foi composto por orgânicos (41%), seguido por sulfato (32%), amônio (10%), BC (9%), nitrato (8%) e cloreto (<1%). A composição química dos

aerossóis submicrométricos está de acordo com os valores encontrados por Zhang *et al.* (2007), em seu estudo sobre o aerossol em 27 localidades do hemisfério norte, que informa que a concentração de orgânicos está entre 18 e 70% (média: 45%), sulfato está entre 10 e 67% (média: 32%), amônio entre 6,9 e 19% (média: 13%), nitrato entre 1,2 e 28% (média: 10%) e cloreto com até 4,8% (média: 0,6%).

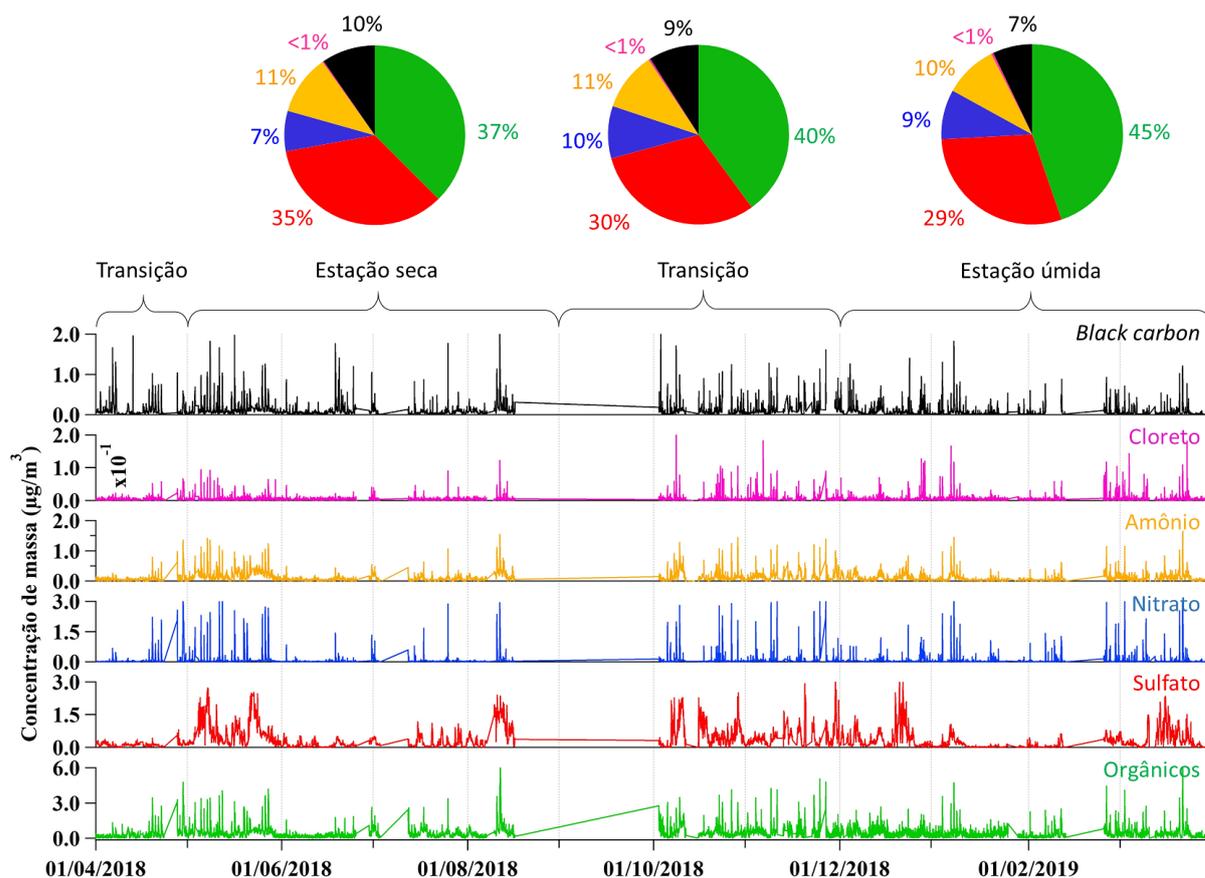


Figura 16. Série temporal da concentração de massa de aerossóis submicrométricos (orgânicos, sulfato, nitrato, amônio, cloreto e BC), com delimitação da estação úmida, estação seca e período de transição, incluindo as porcentagens de cada composto em cada período.

No que diz respeito à média da concentração de massa e porcentagem de cada composto os períodos apresentam, predominantemente, maior concentração de orgânicos e sulfato, com perfil de concentração semelhante ao longo do ano. Os valores das concentrações de massa dos compostos para cada período encontram-se na Tabela 2.

Diferentemente de estações localizadas mais próximas da superfície terrestre, como é o caso da estação ATTO, localizada na Amazônia, onde a soma da massa média dos compostos na estação seca amazônica, pode ultrapassar $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (Andreae *et al.*, 2015), em CHC, as concentrações são menores por sua localidade remota, em altitude, com baixa pressão

atmosférica e mais distante das fontes emissoras de aerossol, sendo $1,20 \mu\text{g m}^{-3}$ a soma da massa média na estação seca.

Tabela 2. Quartis, medianas, médias e desvios padrões da concentração de massa dos compostos para o período completo e para a estação seca, estação úmida e transição (todos em $\mu\text{g m}^{-3}$).

Período total				
	1° quartil	Mediana	Média ± DP	3° quartil
Orgânicos	0,17	0,34	$0,46 \pm 0,53$	0,57
Sulfato	0,06	0,17	$0,36 \pm 0,45$	0,47
Nitrato	0,01	0,02	$0,10 \pm 0,3$	0,05
Amônio	0,02	0,07	$0,12 \pm 0,16$	0,15
Cloreto	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BC	0,02	0,05	$0,10 \pm 0,16$	0,11
Total	-	-	1,14	-
Estação seca				
	1° quartil	Mediana	Média ± DP	3° quartil
Orgânicos	0,16	0,32	$0,45 \pm 0,57$	0,54
Sulfato	0,07	0,20	$0,42 \pm 0,50$	0,57
Nitrato	0,01	0,02	$0,09 \pm 0,3$	0,05
Amônio	0,03	0,07	$0,13 \pm 0,17$	0,17
Cloreto	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BC	0,04	0,07	$0,11 \pm 0,17$	0,12
Total	-	-	1,20	-
Estação úmida				
	1° quartil	Mediana	Média ± DP	3° quartil
Orgânicos	0,17	0,32	$0,42 \pm 0,46$	0,55
Sulfato	0,03	0,12	$0,28 \pm 0,39$	0,36
Nitrato	0,01	0,02	$0,08 \pm 0,3$	0,04
Amônio	0,01	0,05	$0,09 \pm 0,13$	0,13
Cloreto	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BC	0,01	0,03	$0,07 \pm 0,13$	0,07
Total	-	-	0,94	-
Transição				
	1° quartil	Mediana	Média ± DP	3° quartil
Orgânicos	0,19	0,37	$0,52 \pm 0,58$	0,64
Sulfato	0,11	0,21	$0,40 \pm 0,46$	0,50
Nitrato	0,01	0,03	$0,12 \pm 0,37$	0,06
Amônio	0,03	0,08	$0,14 \pm 0,18$	0,17
Cloreto	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
BC	0,03	0,07	$0,12 \pm 0,18$	0,13
Total	-	-	1,30	-

Conforme apresentado por Fröhlich *et al.* (2015), em seu estudo sobre o aerossol submicrométrico em Jungfrauoch, uma estação localizada a 3.580m de altitude nos Alpes Suíços, os orgânicos e sulfato são os compostos dominantes no aerossol, correspondendo a cerca de 73 a 81% da massa total do aerossol e BC corresponde a 4-6% no período total. Em Chacaltaya a soma de orgânicos e sulfato representa 73% da massa no período total, o que é similar a Jungfrauoch, no entanto, a fração de sulfato encontrada em CHC é maior (32%), já os valores de BC totalizam 9% no período total.

As concentrações de orgânicos, nitrato e BC podem estar relacionadas com a queima de combustíveis pelos veículos na cidade de La Paz e El Alto, uma vez que a quantidade de veículos é elevada, de acordo com o mencionado no item 3.1. La Paz e El Alto são regiões dominadas por tráfego intenso de veículos, a frota em uso é antiga e há grande queima de diesel pelos veículos pesados (Wiedensohler *et al.*, 2018).

A presença de aerossóis orgânicos também pode estar relacionada às emissões veiculares de La Paz e El Alto. Os veículos emitem aerossóis primários e COVs que por meio de reações fotoquímicas e transformações físicas são convertidos em partículas de aerossóis, os chamados aerossóis orgânicos secundários. Além disto, a queima de biomassa, seja de floresta ou de madeira para aquecimento doméstico (Saarnio *et al.*, 2012) pode ser responsável por parte da emissão de aerossóis orgânicos, porém, apesar da região apresentar temperaturas baixas, não se percebe queima de biomassa para aquecimento, sendo provável que esta não seja uma fonte de emissão muito presente (Wiedensohler *et al.*, 2018).

Emissões de aerossóis devido à queima de biomassa apresentam elevadas concentrações de BC e estão relacionadas a sua presença na atmosfera (Andreae, Marlet, 2001; Saturno *et al.*, 2018). O aerossol emitido por processos de combustão incompleta, especialmente provenientes de tráfego veicular, é rico em BC, sendo este gerado como subproduto do processo (Simoinet, 2002; Willis *et al.*, 2016). Uma pesquisa realizada no município de São Paulo demonstrou que as emissões de BC estão diretamente relacionadas com o tráfego veicular, havendo maiores emissões deste composto durante o *rush-hour* devido ao congestionamento de veículos (Miranda *et al.*, 2019), e em conformidade com o motrado por Wiedensohler *et al.* (2018) em La Paz, a concentração de massa de BC exhibe ciclos semanais que variam de acordo com a intensidade do tráfego, havendo maiores concentrações durante os dias de semana (segunda a sexta), quando comparados com o fim de semana.

Com relação à elevada concentração de sulfato é provável que sua presença na atmosfera esteja relacionada com as emissões vulcânicas na região, uma vez que o sítio de observação se encontra na região montanhosa dos Andes. Algumas das evidências de possível fonte vulcânica dos aerossóis de sulfato serão apresentadas no subcapítulo 4.4. Existem estudos em andamento voltados para investigar a contribuição vulcânica nas medidas realizadas em CHC (em fase de elaboração²).

Foi selecionado um período de quatro dias durante o mês de maio, entre os dias 05/05/2018 00:00 e 09/05/2018 00:00 (Figura 17) onde é possível observar um aumento na concentração dos compostos frequentemente no início da tarde.

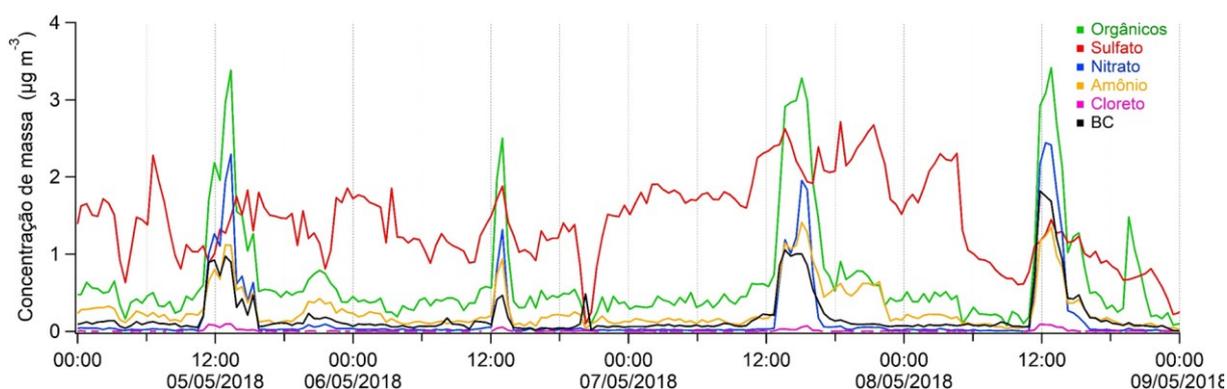


Figura 17. Série temporal exibindo a frequência diária da elevação das concentrações dos compostos em hora local.

Este aumento está provavelmente associado ao desenvolvimento vertical da camada limite planetária (do inglês *planetary boundary layer*, PBL). A PBL corresponde à porção da atmosfera mais influenciada pela superfície do planeta (Wallace, Hobbs, 2006); nesta camada, a incidência de radiação solar é o principal responsável pelo seu desenvolvimento, isto é, a radiação solar aquece a superfície do planeta nas primeiras horas da manhã, consequentemente aquecendo o ar, que se expande, fazendo com que a camada se desenvolva e haja a mistura do ar com a troposfera livre (parte da atmosfera isenta de influências antropogênicas), que se encontra acima da PBL. Durante a noite, com o resfriamento da atmosfera, a PBL reduz sua altura para uma camada mais baixa. Os perfis diurnos de temperatura e velocidade do vento para CHC (Figura 15) também sugerem este efeito. Durante este desenvolvimento também há o aquecimento da superfície e das encostas das montanhas, impulsionando a subida dos ventos, resultando no transporte e chegada do ar contendo os aerossóis em CHC no início da tarde.

² Esta informação será publicada no artigo de periódico intitulado *Source region cluster analysis in the high-altitude measuring site of Chacaltaya with WRF and FLEXPART*, de autoria de Diego Aliaga, Victoria Sinclair, Federico Bianchi, Radovan Krejci, Marcos Andrade e Evgeny Kadantsev, com publicação prevista para 2020.

Considerando que CHC está localizada a 30 km de distância de La Paz, além da diferença de altitude, o descolamento da massa de ar proveniente da cidade leva algumas horas para atingir o sítio, podendo a emissão ter ocorrido horas antes de sua medida na estação.

Uma possível explicação para a presença de cloreto nas medidas do Q-ACSM pode ser pela comum queima de resíduos na região. Dioxinas e furanos, também chamados, respectivamente, de dibenzo-p-dioxinas policloradas (do inglês: *polychlorinated-p-dibenzodioxins*, PCDD) e os dibenzofuranos policlorados (do inglês: *polychlorinated-p-dibenzofurans*, PCDF) são classes de compostos químicos formados como subprodutos de processos como a incineração de resíduos e veículos automotores (Assunção, Pesquero, 1999), podendo os fragmentos destas moléculas estarem suspensos na atmosfera, presentes nos aerossóis e serem medidos pelo Q-ACSM (Figura 18).

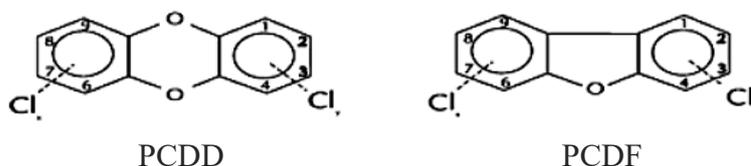


Figura 18. Estruturas das moléculas de dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e dibenzofuranos policlorados (PCDF). Fonte: Assunção, Pesquero (1999).

4.3 Perfil diurno

O uso de medidas online como as do Q-ACSM permitiu determinar o perfil diurno de cada componente do aerossol submicrométrico; o estudo deste perfil auxilia na identificação de processos químicos e fontes de emissão e está apresentado na Figura 19. Percebe-se que orgânicos, amônio, nitrato, cloreto e BC apresentam um aumento da concentração com início às 10h00min e máxima às 12h00min (horário local).

Diferente do apresentado por Saarikoski *et al.* (2012) na estação San Pietro Capofiume, em Po Valley, Itália, uma estação remota que mostrava que o nitrato tinha maiores concentrações entre às 4h00min e 12h00min, em Chacaltaya, as maiores concentrações estão entre 10h00min e 15h00min (horário local).

O aumento das concentrações de todos os compostos por volta das 10h00min pode estar relacionado às atividades antropogênicas na cidade, como o fluxo de veículos no *rush-hour* matinal, o desenvolvimento vertical da PBL e a convecção térmica do vento pelo aquecimento do ar. Além disso, alguns compostos têm formação fotoquímica, ou seja, reagem e se formam

na presença de radiação, podendo aumentar sua concentração de aerossóis secundários, por exemplo, os aerossóis orgânicos secundários (do inglês *secondary organic aerosol*, SOA).

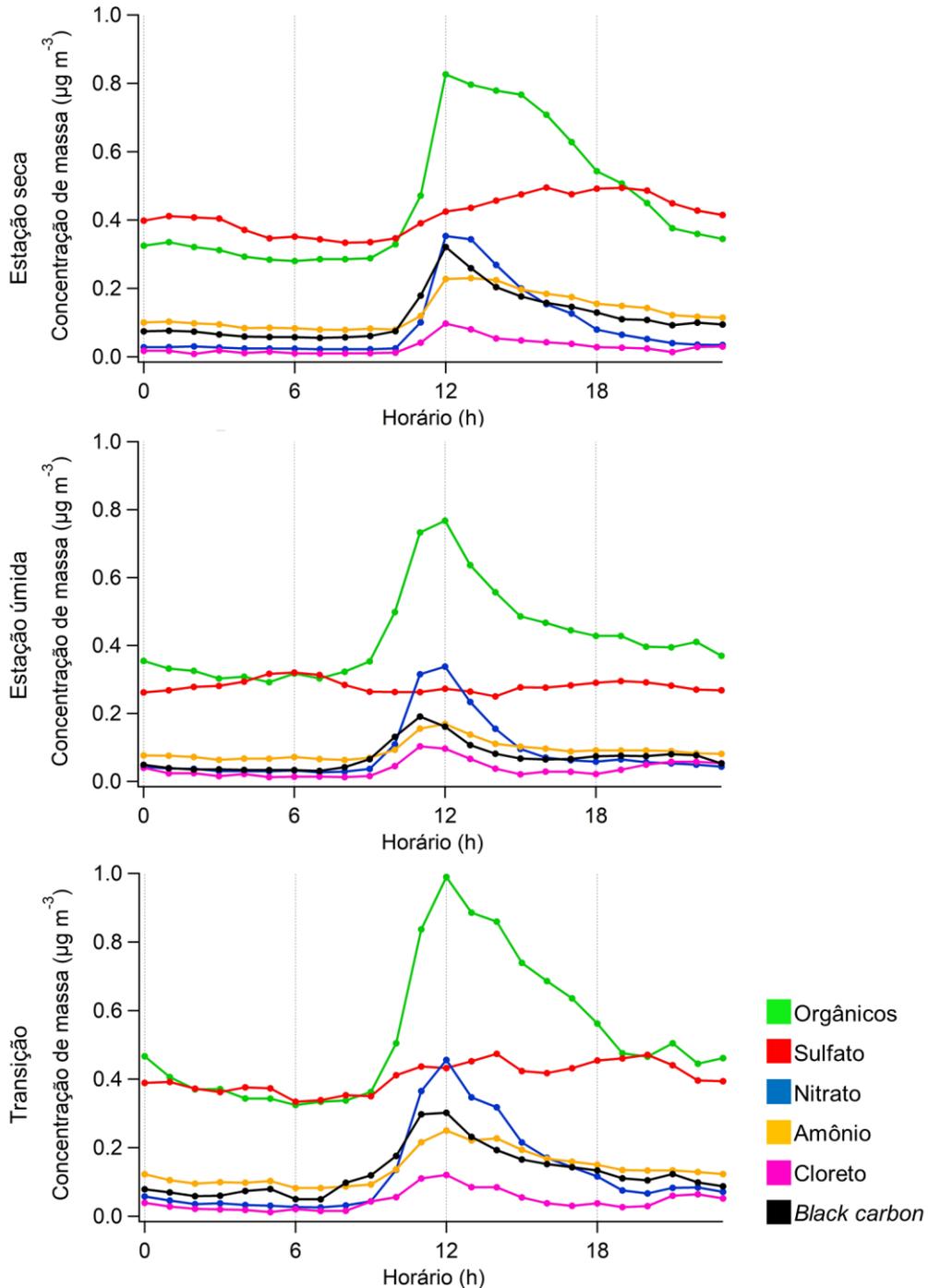


Figura 19. Perfil diário médio dos orgânicos, sulfato, nitrato, amônio, cloreto (x5) e *black carbon* em cada período.

A capital La Paz se encontra ao sul de CHC e numa região mais baixa, quando ocorre o desenvolvimento da PBL, as emissões da cidade chegam até a estação e são detectadas pelo Q-ACSM. Esta detecção ocorre em CHC com certo atraso em razão da trajetória a ser percorrida

pela massa de ar; o aumento das concentrações no início da tarde em CHC pode indicar interferência das emissões antropogênicas no *rush-hour* por La Paz, porém, um segundo aumento no período da noite não foi possível de ser observado em função do resfriamento da atmosfera, diminuindo a convecção térmica do ar e reduzindo a altura da PBL; esses efeitos também foram observados por Wiedensohler *et al.* (2018) no mesmo local; além disso, segundo o mesmo autor, também pode-se mencionar uma camada residual na região do Altiplano que pode atrasar ainda mais a chegada dos aerossóis e interferir nas medições em CHC.

O aumento de nitrato, cloreto e amônio no mesmo horário (Figura 19), sugere que estes compostos estejam principalmente nas formas de nitrato de amônio e cloreto de amônio. O decréscimo do nitrato é mais intenso entre 13h00min e 15h00min, motivo relacionado ao efeito de diluição das massas de ar e/ou à transferência de nitrato de amônio e cloreto de amônio para a fase gasosa, conforme mencionado por Saarikoski *et al.* (2012), já que estes compostos são bastante voláteis. No entanto, considerando as baixas temperaturas médias diurnas do ar, é menos provável que esta volatilização aconteça. Durante o dia, a profundidade da camada limite aumentou por volta das 10h00min, quando houve elevação das concentrações em CHC e a diminuição da concentração dos compostos no período da tarde, é um indício da diminuição da camada limite e redução da movimentação térmica dos ventos.

Já o sulfato apresenta um perfil mais estável, com pouca variação ao longo do dia, este tipo de perfil pode ser justificado pela presença de fontes regionais e/ou de longa distância, como é o caso de erupções vulcânicas regionais. As erupções identificadas por dados de satélite não mostrados aqui (em fase de preparação²), indicam que as erupções duram em média de 1-8 dias, portanto, ao agrupar os dados em médias, o perfil diário de sulfato não apresenta uma tendência clara. Além disso, observa-se que o amônio não acompanha o perfil de sulfato. Isto significa que a maior parte do sulfato não está no formato de sulfato de amônio, e sim, provavelmente, nas formas ácidas de bissulfato de amônio e ácido sulfúrico. O que evidencia o provável caráter ácido das partículas submicrométricas durante episódios de erupção vulcânica.

Quando se relaciona o amônio predito com o amônio medido pelo Q-ACSM (Figura 20), o qual foi calculado utilizando a Equação 2, percebe-se que os pontos que seguem a linha 1:1 de correlação (linha pontilhada) são momentos onde as emissões se encontram neutralizadas, uma vez que o amônio predito busca informar a concentração que seria necessária para a neutralização dos compostos. Lembrando que esta neutralização leva em consideração apenas o íon amônio como cátion para neutralizar os ânions ácidos sulfato, nitrato e cloreto. As medidas afastadas da linha 1:1 na parte inferior da Figura 20, circuladas em vermelho, indicam

momentos onde seriam esperadas maiores concentrações de amônio, considerando a quantidade de ânions medidos. Estes pontos sugerem o caráter ácido do aerossol. Ao colorir os dados pela concentração de massa de sulfato, aerossol este provável de emissões vulcânicas, observa-se que os pontos medidos com elevado caráter ácido correspondem aos de maior concentração de sulfato. Este fato corrobora para possível contribuição de sulfato de origem vulcânica, já que não é esperada emissão de amônio de vulcões, logo, os aerossóis desta fonte apresentam caráter ácido.

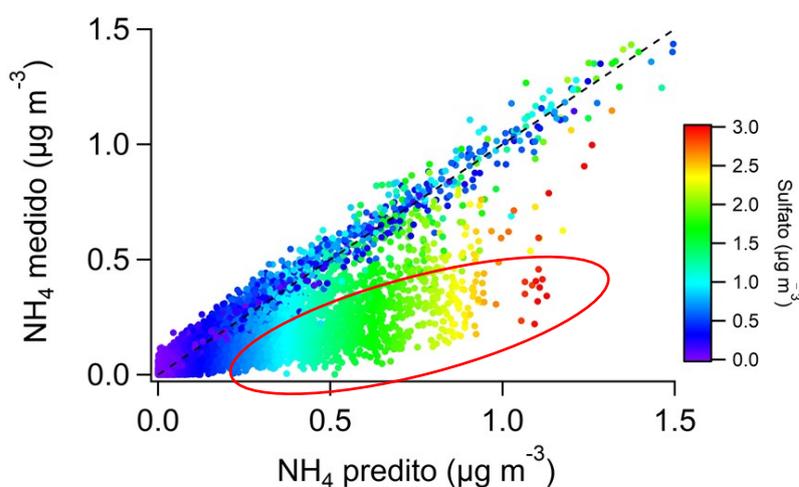


Figura 20. Correlação entre o amônio (NH_4) medido e predito e correlação com a concentração de sulfato no aerossol ($\mu\text{g m}^{-3}$). O descaque em vermelho sugere momentos de caráter ácido do aerossol.

Entre os vulcões cuja atividade foi monitorada e influenciam CHC estão Sabancaya (5.976 m de altitude, ~400 km de CHC) e Ubinas (5.672 m de altitude, ~300 km de CHC), ambos no Peru. Um inventário para vigilância global de emissões vulcânicas foi desenvolvido para monitorar as emissões de SO_2 (Carn *et al.*, 2017) e as medidas de ambos os vulcões sugerem que estejam em período de atividade elevada, uma vez que apresentaram emissão acima da média mundial detectada. Apesar disso, o vulcão Ubinas mostrou uma tendência de decréscimo das emissões, enquanto em Sabancaya a tendência é de aumento de sua atividade (Carn *et al.*, 2017; MacQueen *et al.*, 2020) no período estudado.

As emissões vulcânicas de longa duração podem emitir compostos que chegam a permanecer dias na atmosfera, dependendo das condições meteorológicas. Isso pode ser observado em CHC num episódio de quatro dias com elevada concentração de sulfato, entre 21 e 24 de maio de 2018. Dados sobre a emissão vulcânica disponibilizados no site da Administração Nacional Aeronáutica e Espacial (do inglês: *National Aeronautics and Space Administration*, NASA, so2.gsfc.nasa.gov/) e em relatórios do Centro Vulcanológico Nacional,

desenvolvido pelo Instituto Geofísico do Peru, instituição oficial do país em geofísica (hwww.igp.gob.pe/servicios/centro-vulcanologico-nacional/), confirmam que o vulcão Sabancaya estava em atividade durante estes dias.

Imagens de satélite da NASA se baseiam na densidade da coluna de SO₂ por área, medida em unidades de Dobson (DU), onde 1 unidade DU representa $2,69 \times 10^{16}$ moléculas/cm³. A Figura 21 mostra a presença de SO₂ nos dias 21 e 23/05/2018, na região onde se encontram os vulcões Sabancaya e Ubinas, no Peru, e La Paz, na Bolívia. Percebe-se que em ambos os dias a densidade de SO₂ sobre o Sabancaya é mais elevada, evidenciando a emissão vulcânica, e atingindo máxima de 3,66 e 3,48 DU em cada dia, respectivamente. Apesar da figura não mostrar o comportamento do SO₂ sobre La Paz e CHC no dia 21, no dia 23 observam-se áreas com valores de SO₂ elevados, indicando a presença de SO₂ vinda da emissão, ao redor da capital boliviana.

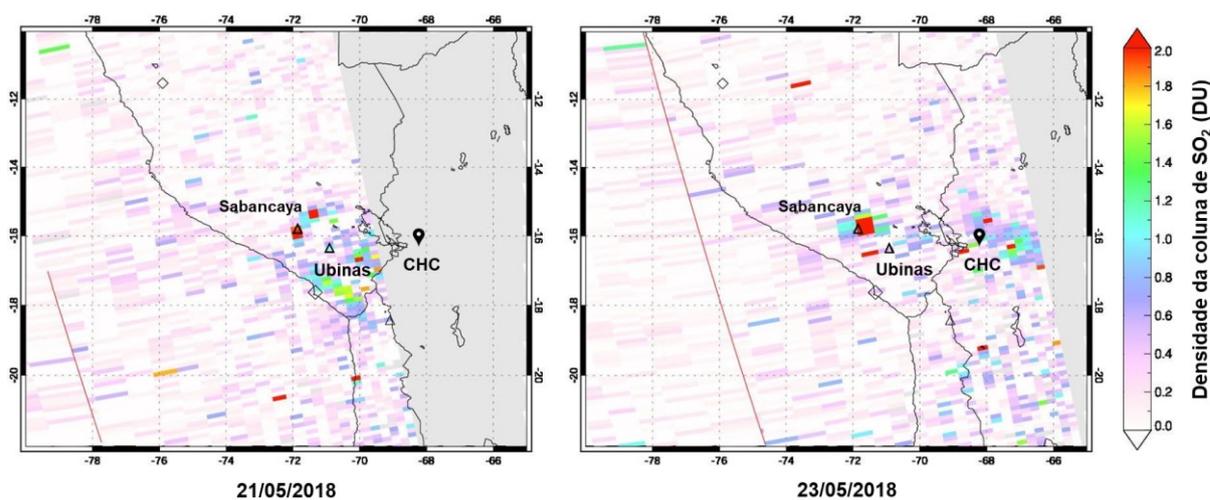


Figura 21. Densidade da coluna de SO₂ nos dias 21 e 23 de maio de 2018. Fonte: NASA.

Além disso, dados de trajetórias retroativas de massas de ar foram gerados no site da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional (do inglês: *National Oceanic and Atmospheric Administration*, NOAA) do Laboratório de Recursos Aéreos (do inglês: *Air Resources Laboratory's*, ARL) pelo Modelo de Trajetória Integrada Híbrida Lagrangiana de Partícula Única (do inglês: *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model*, HYSPLIT) (Draxler e Hess, 1998). O HYSPLIT é um modelo amplamente utilizado para calcular trajetórias de massas de ar, bem como dispersão, deposição e transporte atmosférico. Detalhes sobre o modelo, evolução e metodologia podem ser lidos em Stein *et al.* (2015).

Após o cálculo das trajetórias retroativas das massas de ar, os dados foram exportados em formato kmz para o Google Earth para a identificação dos vulcões, de La Paz e CHC. As

trajetórias referem-se à 48h retroativas de massas de ar, de 22/05/2018 às 19h a 24/05/2018 às 19h, horário local, para as alturas de 1.000 e 1.500 m acima do nível do solo (Figura 22). Estas alturas correspondem à altura de chegada das massas de ar em CHC. Durante este período percebe-se que ambas a trajetória de 1.000 m esteve entre os vulcões, embora o episódio de emissão de longa duração tenha ocorrido apenas em Sabancaya e o Ubinas está numa tendência de decréscimo de suas emissões, este último é um vulcão em atividade que contribui para a presença de SO₂ na atmosfera.

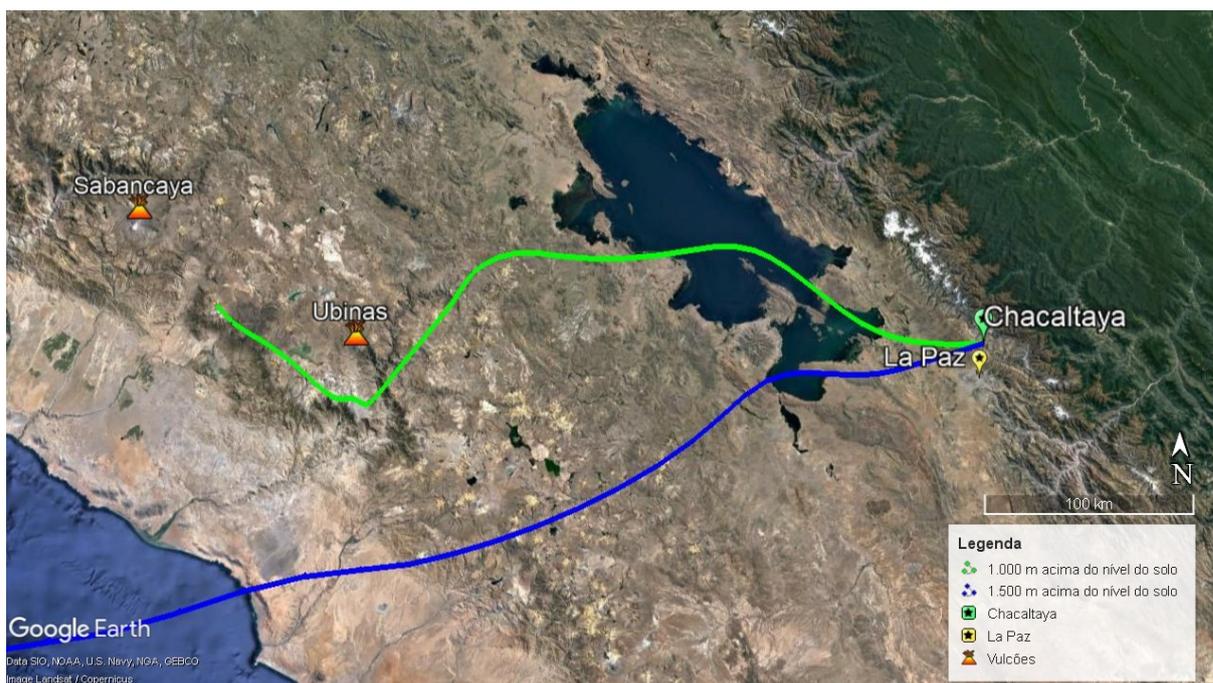


Figura 22. Trajetórias retroativas de massas de ar entre os dias 22 e 24 de maio de 2018, para as alturas de 1.000 e 1.500 m acima do nível do solo. Fonte: NOAA e Google Earth.

4.4 Estudo aprofundado dos componentes orgânicos com PMF

Foram selecionados 5 fatores para explicar as diferentes classes químicas presentes na fração orgânica ao longo do período analisado, sendo elas: OOA, IEPOX-SOA, HOA, BBOA e aerossol vulcânico orgânico oxigenado (do inglês: *Volcanic-related Oxygenated Organic Aerosol*, VOOA), sendo este último um fator identificado pela primeira vez em componentes orgânicos com este instrumento e será descrito com maior detalhamento.

O fator VOOA está, provavelmente, relacionado ao aerossol vulcânico e os fragmentos mais presentes são: m/z 63 (CH₃SO⁺), m/z 65 (C₄HO⁺ e C₅H₅⁺), m/z 79 (CH₃SO₂⁺ e C₅H₃O⁺) e m/z 97 (C₆H₉O⁺ e C₄H₁₃⁺). Sendo uma área recentemente descrita na literatura e com poucos estudos, inclusive no que diz respeito a sua produção na atmosfera, é possível que alguns desses fragmentos correspondam a aerossóis contendo organosulfatos (OS). Os OS podem ser

formados pela oxidação de COVs na presença de partículas de sulfato suspensas na atmosfera (Surratt *et al.*, 2008, Liggió, 2006), sendo assim, estes fragmentos detectados podem estar relacionados às emissões vulcânicas. Apesar de alguns dos fragmentos citados anteriormente não apresentarem átomos de sulfato, ainda podem estar relacionados a moléculas de organosulfatos, uma vez que o Q-ACSM detecta fragmentos de moléculas.

A detecção de OS é baixa e até mesmo nula em função de sua baixa estabilidade térmica quando vaporizado ou ionizado em instrumentos de medição de aerossol, além disso, sua fragmentação pode fazer com que se manifeste como componentes orgânicos e sulfatos separadamente nos espectrômetros de massa (Farmer *et al.*, 2010) e não como fragmentos de uma molécula de OS. Algumas pesquisas sugerem que cerca de 12% das medidas de sulfato ocorram devido a presença dos OS e um estudo realizado numa área rural da Hungria estimou que OS representariam 30% das medidas de orgânicos e chegariam a 6-14% das medidas de sulfato (Lukács *et al.*, 2009, Surratt *et al.*, 2008), fazendo com que esses dois compostos medidos possam estar superestimados (Liggió, 2006). Ainda assim, os OS podem ser fontes relevantes de aerossóis secundários (Farmer *et al.*, 2010).

Foi investigada a possibilidade do fator VOOA ser apenas uma interferência do sulfato inorgânico das m/z 64 (SO_2^+), 80 (HSO_3^+) e 98 (H_2SO_4^+), porém o sinal presente nas m/z 63, 65, 79 e 97 mostra a presença clara de fragmentos de moléculas de aerossóis. A Figura 23 exibe um espectro de massa bruto referente a uma medida do Q-ACSM realizada no dia 22/05/2018 04h54min (UTC), por meio dessa figura percebe-se a presença de fragmentos detectados no modo *open* nas m/z 63 e 65, vizinhas do fragmento SO_2^+ (m/z 64), nas m/z 79, vizinha da 80, e na m/z 97, vizinha da 98.

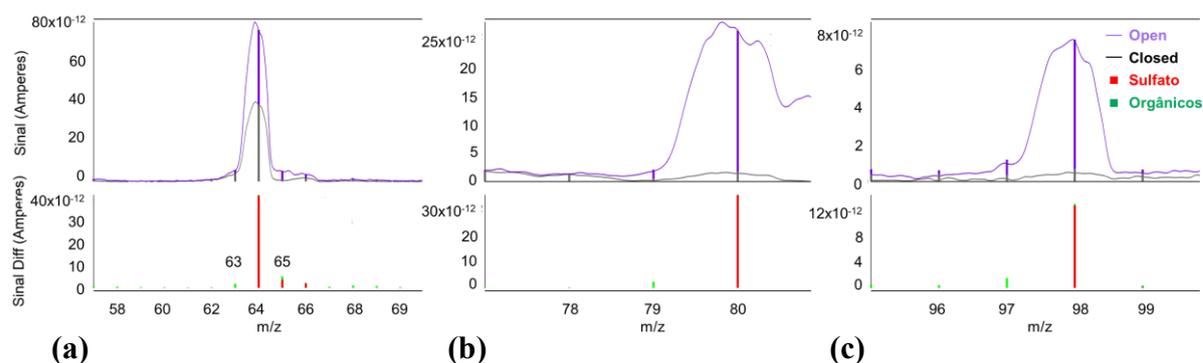


Figura 23. Espectro de massa de aerossóis, em dados brutos, medido pelo Q-ACSM no dia 22/05/2018 às 04h54min. O espectro é apresentado com ênfase nas m/z 63 e 65 (a), m/z 79 (b) e m/z 97 (c), com medidas em amperes nos modos *open* e *closed* (painéis superiores) e a diferença entre estes modos (painéis inferiores). O sinal eletrônico, diff, pode ser convertido em concentração de massa utilizando os valores obtidos durante o procedimento de calibração da massa do Q-ACSM.

Conforme mencionado no item 3.2.1, o Q-ACSM funciona com um sistema de válvulas que mede, alternadamente, uma amostra do ar (*open*) e uma amostra com filtro (*closed*), portanto, a diferença entre os sinais *open* e *closed* do painel superior da Figura 23 leva ao valor do sinal de orgânicos e/ou sulfatos, representados em verde e vermelho, respectivamente, na parte inferior da figura. Posteriormente, este sinal eletrônico é convertido em concentração de massa utilizando valores de calibração de massa do instrumento (Ng *et al.* 2011).

A concentração de massa de cada componente obtido pela análise de PMF, bem como o perfil diurno de cada um, estão apresentados na Tabela 3 e Figura 24 e serão melhor abordados a seguir, no decorrer da análise sazonal dos fatores do PMF.

Tabela 3. Concentração média de massa dos compostos medidos pelo Q-ACSM e fatores do PMF para a estação seca, estação úmida e transição ($\mu\text{g m}^{-3}$).

	Estação seca	Estação úmida	Transição
Orgânicos	0,45 ± 0,57	0,42 ± 0,46	0,52 ± 0,58
IEPOX-SOA	0,05 ± 0,05	0,15 ± 0,14	0,10 ± 0,10
OOA	0,18 ± 0,21	0,16 ± 0,24	0,25 ± 0,31
HOA	0,07 ± 0,13	0,07 ± 0,11	0,08 ± 0,07
VOOA	0,03 ± 0,03	0,04 ± 0,04	0,07 ± 0,14
BBOA	0,06 ± 0,12	-	-
Sulfato	0,42 ± 0,50	0,28 ± 0,39	0,40 ± 0,46
Nitrato	0,09 ± 0,3	0,08 ± 0,3	0,12 ± 0,37
Amônio	0,13 ± 0,17	0,09 ± 0,13	0,14 ± 0,18
Cloreto	<0,1	<0,1	<0,1
BC	0,11 ± 0,17	0,07 ± 0,13	0,12 ± 0,18
Total	1,20	0,94	1,30

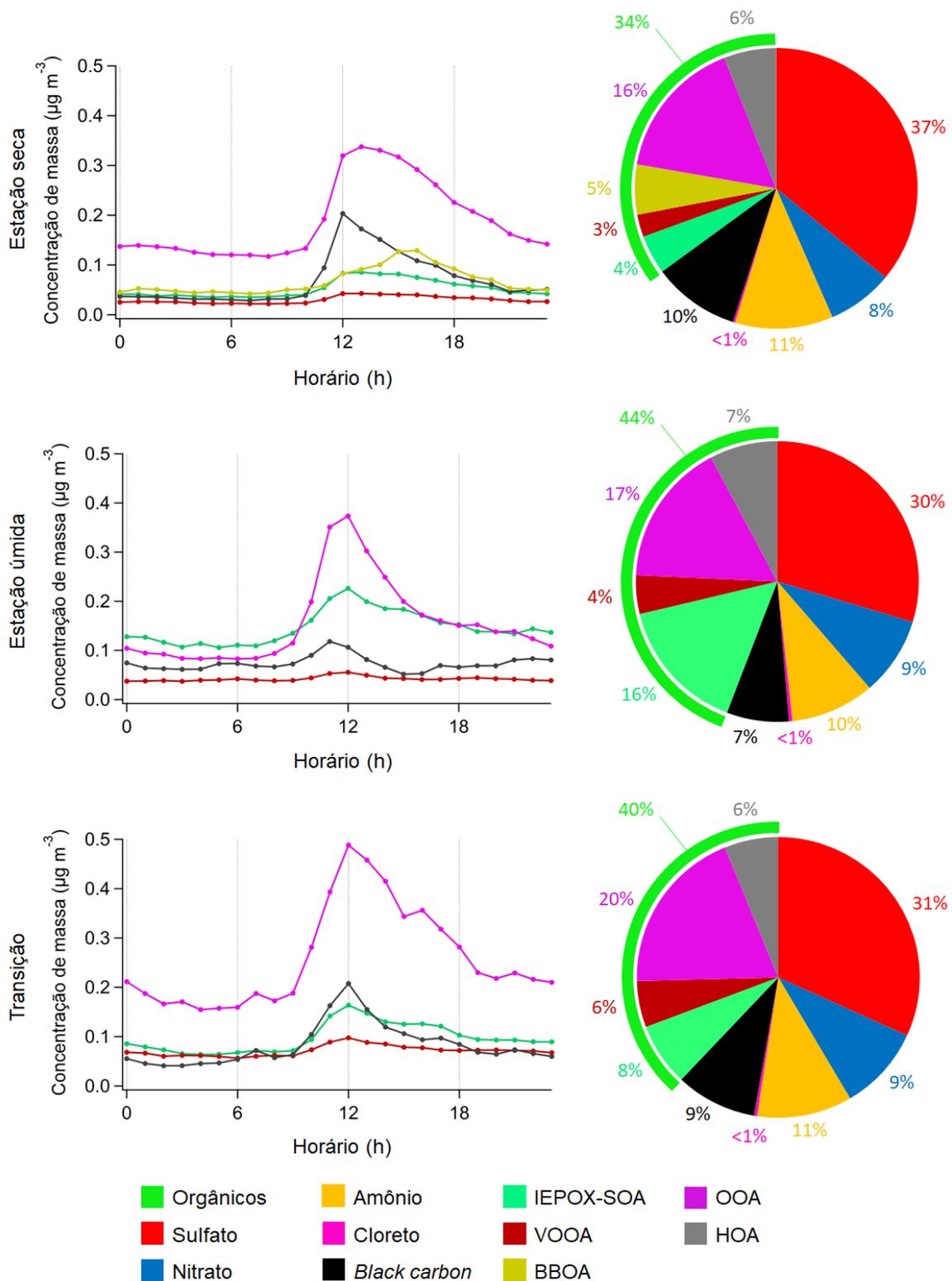
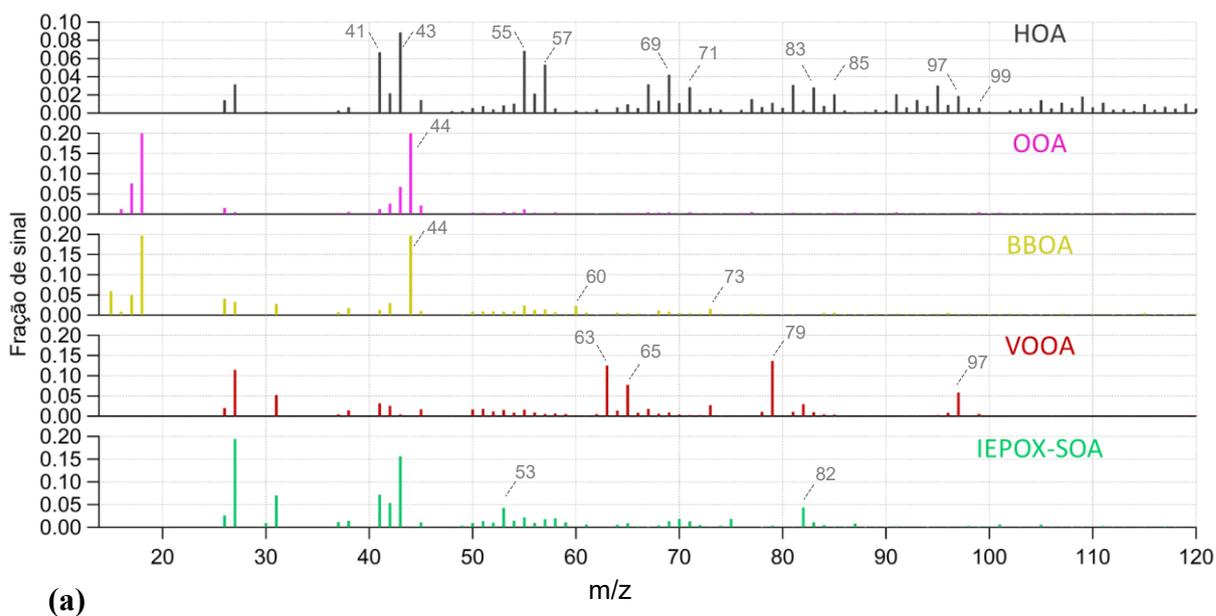


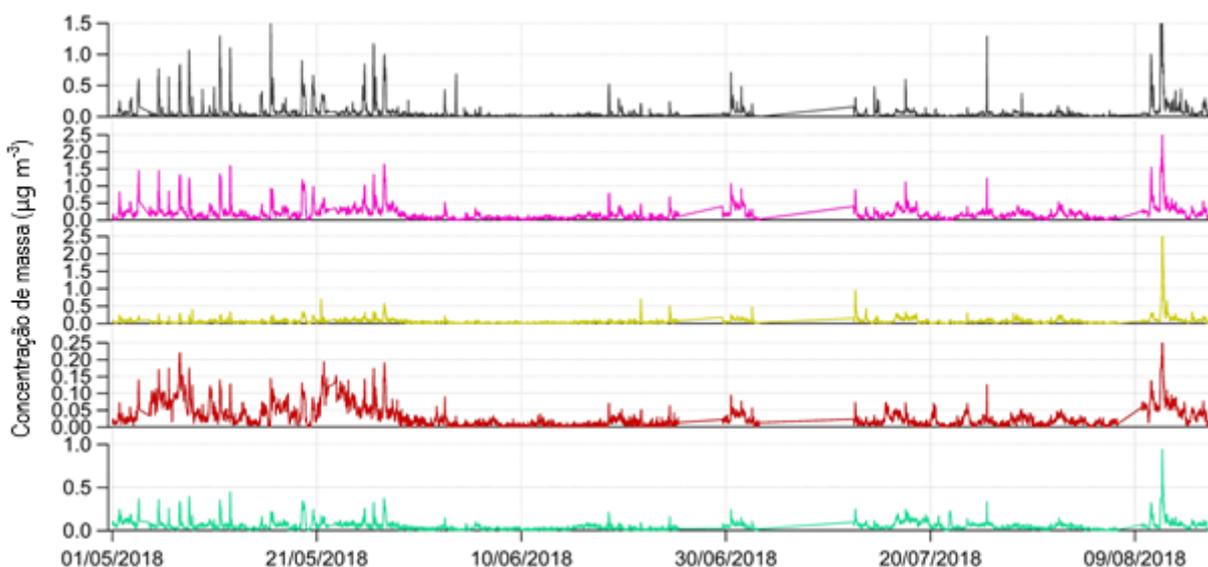
Figura 24. Perfil diário médio dos fatores do PMF e concentração dos fatores e compostos em cada período.

4.4.1 Estação seca

Dos 5 fatores citados anteriormente, todos foram encontrados na estação seca: OOA (46%), HOA (18%), BBOA (15%), VOOA (8%) e IEPOX-SOA (13%) (Figura 25). A estação seca se estende de maio a agosto/2018.



(a)



(b)

Figura 25. Espectro de massa em fração de sinal (a) e série temporal (b) dos fatores do PMF: HOA, OOA, BBOA, VOOA e IEPOX-SOA, na estação seca. Para cada fator, a soma das frações dos fragmentos resulta em 100% da massa encontrada para este fator.

O fator dominante no aerossol, estando presente em todos os períodos, foi o OOA, um fator marcado pela presença da m/z 44, um fragmento que representa, principalmente, o íon CO_2^+ , típico da fragmentação de ácidos carboxílicos e di-carboxílicos e outras funções orgânicas bastante oxigenadas (Alfarra, 2007), e tem sido observado em estudos tanto de ambientes urbanos quanto remotos. Ng *et al.* (2011) utilizaram resultados de PMF de 15 ambientes urbanos e mostraram que na maioria dos locais o aerossol orgânico também é dominado pelo OOA, bem como Zhang *et al.* (2009) que mostraram que os 11 locais rurais/remotos de seu estudo são quase que completamente dominados por este fator. Em locais rurais e/ou remotos, o OOA pode representar em média 95% da parte orgânica do aerossol e pode se correlacionar com sulfato e nitrato (Zhang *et al.*, 2007, Lanz *et al.*, 2007, Ulbrich *et al.*, 2009, Herndon *et al.*, 2008).

Neste estudo, o OOA tem fração de m/z 44 igual a 30%, sendo o fator mais processado na atmosfera e devido a sua oxidação este fator inclui emissões de diversas fontes, como antropogênicas, biogênicas e de queima de biomassa, por exemplo. Isso ocorre porque uma característica do OOA é que este aerossol perdeu parte de suas características particulares por ser mais envelhecido e processado, ou seja, ter residido na atmosfera por um longo período se tornando semelhante a outros aerossóis devido às reações de oxidação (Jimenez *et al.*, 2009).

Durante a estação seca, o OOA representou 46% da fração orgânica com concentração de massa média de $0,18 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tabela 3), intermediária entre a estação úmida e transição, e apresenta boa correlação com o nitrato, $R^2=0,63$ (Figura 26a), observada inclusive na série temporal de ambos, onde é possível analisar a presença de vários episódios com elevação da concentração. Aqui se percebem dois comportamentos dos dados: o primeiro deles quando a concentração de nitrato é mais elevada (destaque verde), sugerindo que estas medidas se referem à chegada da massa de ar de La Paz rica em nitrato, e o segundo onde as concentrações de sulfato são mais elevadas (destaque laranja), sugerindo que estas medidas se referem a momentos de emissões vulcânicas.

No estudo realizado em Jungfraujoch, na Suíça, o OOA representou 71% da fração orgânica no inverno suíço (em dezembro/2012, janeiro e fevereiro/2013), sendo este o período com menor fração de OOA. Ao contrário do visto aqui, a estação seca apresenta porcentagem de OOA intermediária entre as duas outras estações. Em relação ao perfil diurno, o OOA apresenta aumento da concentração com início às 10h00min e máxima às 12h00min, horário local (Figura 24), a explicação para este perfil, como já mencionada no item 4.3, se refere ao

desenvolvimento da PLB e convecção térmica do vento ar que faz com que as massas de ar atinjam CHC após o aquecimento da atmosfera.

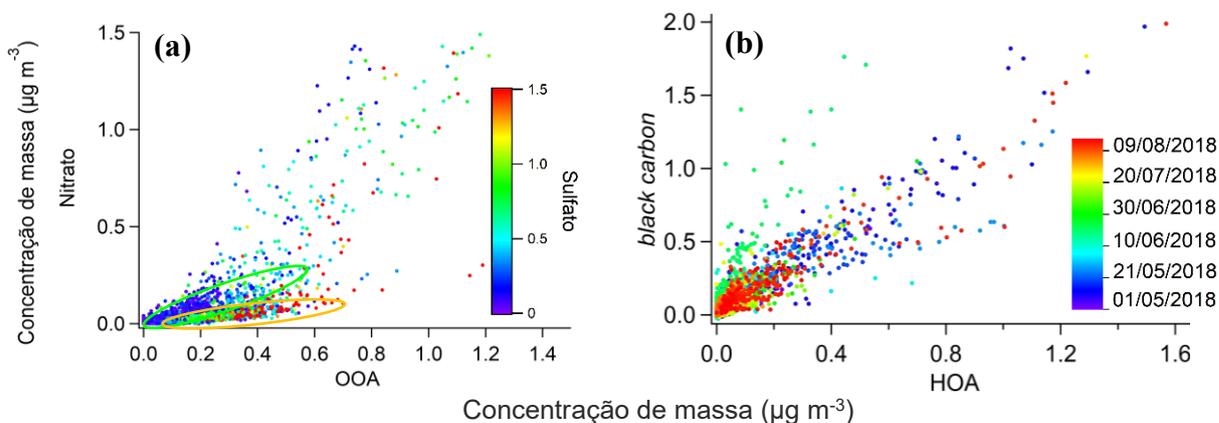


Figura 26. Correlação entre as séries temporais do fator OOA do PMF e o nitrato medido pelo Q-ACSM (a), a marcação em verde destaca o período com concentração de nitrato mais elevada e a marcação em laranja destaca a concentração de sulfato são mais elevada, e do HOA do PMF e o *black carbon* medido pelo MAAP (b), na estação seca.

O HOA é um fator tipicamente relacionado à exaustão veicular porque apresenta um padrão de m/z típico dos fragmentos de hidrocarbonetos em seu espectro de massa ($C_nH_{2n-1}^+$ e $C_nH_{2n+1}^+$): $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$, $C_4H_7^+$, $C_4H_9^+$, $C_5H_9^+$, $C_5H_{11}^+$, $C_6H_{11}^+$, $C_6H_{13}^+$ referindo-se, respectivamente, às m/z 41, 43, 55, 57, 69, 71, 83, 85 (Canagaratna *et al.*, 2004; Zhang *et al.*, 2005; Ng *et al.*, 2010). Este fator apresenta baixo valor de m/z 44, sugerindo baixo grau de oxidação. É provável que isto aconteça, em parte, devido à baixa quantidade do gás O_2 presente na atmosfera em função da altitude, já que a pressão atmosférica local é de aproximadamente 600 hPa, ou seja, quase duas vezes menor do que a pressão atmosférica no nível do mar (1013 hPa).

A baixa presença de moléculas como H_2O e O_2 também pode limitar a produção de radicais, tais como os radicais hidróxi OH^* , oxidantes importantes da atmosfera, implicando num menor poder de oxidação da atmosfera como um todo. Outra questão importante com relação a menor quantidade de O_2 no ar, é que o processo de combustão interna dos veículos poderia ser dificultado, o que levaria a combustões mais incompletas quando comparadas à combustão em altitudes menores. Combustões incompletas implicam no aumento da produção de outros gases (COVs e CO) e partículas (BC), além do CO_2 e H_2O , típicos de uma combustão completa.

O fator HOA tem um padrão de m/z associado a fontes de combustão (Ulbrich *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2005a) e se correlaciona bem com o BC ($R^2=0,76$; Figura 26b) e com o

nitrate ($R^2=0,81$), portanto, vinculado às emissões veiculares de La Paz, uma vez que é possível que estes dois compostos medidos estejam relacionados a processos de combustão (item 4.2). Além disso, eles apresentam séries temporais semelhantes marcadas por episódios com elevação da concentração de massa.

Uma pesquisa realizada em CHC também mencionou que o HOA pode se correlacionar com o BC e com o nitrate, tendo a concentração de BC um comportamento que variou de acordo com a intensidade do tráfego veicular (Wiedensohler *et al.*, 2018) e um estudo no Reino Unido também apresentou uma correlação entre o HOA e o BC, sendo este valor de $R^2=0,73$ (McMeeking *et al.*, 2011).

A presença da m/z 57 é considerada o melhor marcador no espectro para caracterizar o HOA, estando associada a fontes primárias de combustão suportando a ideia de que este seja um traçador de emissões pela combustão de veículos (Baumgardner *et al.*, 2002; Zhang *et al.*, 2005a). Além disso, a m/z 57 compõe aerossóis na moda Aitken, partículas finas que aumentarão seu tamanho devido a processos físico-químicos na atmosfera, sendo associados a fontes primárias de combustão e emissões veiculares (Zhang *et al.*, 2004, Zhang *et al.*, 2005b, Zhang *et al.*, 2005c, Canagaratna *et al.*, 2004, Alfarra *et al.*, 2007).

Em todos os períodos, o perfil diurno do HOA (Figura 24) se assemelha ao BC (Figura 19), relacionado a correlação entre estes dois fatores, e foi descrito por Zhang *et al.* (2005a) que o HOA demonstra um perfil diurno relacionado com a *rush-hour* e com elevado coeficiente de correlação com o BC ($R^2=0,78$). Em relação à concentração média de massa, o HOA apresenta pouca variação entre as estações seca ($0,07 \mu\text{g m}^{-3}$), úmida ($0,07 \mu\text{g m}^{-3}$) e transição ($0,08 \mu\text{g m}^{-3}$, Tabela 3), representando 6, 7 e 6%, respectivamente, da massa total do aerossol. Fröhlich *et al.* (2015) encontrou uma contribuição de 9% do HOA para o inverno em Jungfrauoch.

O IEPOX-SOA é fator originado da foto-oxidação do isopreno em condições de baixa concentração de NO_x e elevada concentração de hidropéroxido orgânico (HO_2 , Chen *et al.*, 2014) sendo o isopreno o COV mais abundantemente emitido pela vegetação tropical (Guenther *et al.*, 2012) e sua oxidação ocorre ao reagir com o OH, formando aerossóis orgânicos secundários. Este fator também foi encontrado na Floresta Amazônica, numa floresta tropical no sudeste asiático, no Canadá, nos Estados Unidos, no oeste da China, bem como em outros lugares (Robinson *et al.*, 2011; Slowik *et al.*, 2011; Budisulistiorini *et al.*, 2013, 2015; Chen *et al.*, 2015; Xu *et al.*, 2015).

O IEPOX-SOA demonstrou baixíssimo grau de oxidação desses fragmentos, dada pela presença da fração da m/z 44 e é um fator estável e de baixa volatilidade na atmosfera (Zhang

et al., 2019), desse modo, ele pode ter sido transportado por longas distâncias antes de ser medido em CHC.

A fragmentação dessa molécula é identificada nas m/z 53 ($C_4H_5^+$) e 82 ($C_5H_6O^+$, Allan *et al.*, 2014; Lin *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2014, Hu *et al.*, 2015) e se assemelha aquele encontrado na estação seca na Amazônia (Sá *et al.*, 2019), onde o IEPOX-SOA também representou cerca de 13% da fração de orgânicos. Ambas as frações do sinal são das m/z 53 e 82 são 4%, frações pouco maiores do que aquelas do que aquelas mostradas por Sá *et al.* (2019) e com certa variação em relação a estação úmida.

Considerando que a presença de vegetação nos arredores de CHC é baixíssima, sendo principalmente baixa e rasteira, ainda não se sabe se este tipo de vegetação emite isopreno em quantidade significativa para formação de IEPOX-SOA. É possível que esse aerossol tenha se formado nas terras baixas da Bolívia e/ou no Brasil, bem como na Floresta Amazônica brasileira, uma vez que outros trabalhos já identificaram este fator na Bacia Amazônica, uma grande emissora de isopreno e responsável por uma parte substancial do aerossol orgânico (Chen *et al.*, 2009a, 2015; Robinson *et al.*, 2011; Isaacman-VanWertz *et al.*, 2016; Sá *et al.*, 2017).

A contribuição de IEPOX-SOA foi menor durante a estação seca (4%, Figura 24) quando comparado com as outras estações, uma explicação seria que a direção predominante do vento nesta estação do ano não favorece massas de ar vindo das florestas tropicais (Figura 15) e que as menores taxas de transpiração de florestas ocorrem nesta estação, conforme apresentado por Wrigth *et al.* (2017), as maiores emissões biogênicas pela floresta ocorrem durante a estação úmida. Hu *et al.* (2015) apresentaram um estudo com diferentes locais onde o IEPOX-SOA foi encontrado e sua contribuição variou de 6 e 36% da composição da fração orgânica do aerossol.

Em relação ao perfil diurno (Figura 24), o IEPOX-SOA tem a concentrações mais baixas quando comparado com as demais estações e apresenta um perfil semelhante daquele encontrado por de Sá *et al.* (2019), com pouca variação em sua concentração ao longo do dia, porém diferente de Hu *et al.*, 2015, onde o IEPOX-SOA teve uma elevação no período da tarde, entre 12:00 e 18:00.

O BBOA é um fator encontrado exclusivamente na estação seca, neste estudo, com concentração média de massa de $0,06 \mu\text{g m}^{-3}$ (5% da fração do aerossol), caracterizado pela presença dos fragmentos nas m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) e 73 ($C_3H_5O_2^+$) relacionados aos fragmentos da molécula de levoglucosan ($C_6H_{10}O_5$) pela queima de biomassa (Mohr *et al.*, 2009; Lee *et al.*,

2010; Cubinson *et al.*, 2011; Lanz *et al.*, 2007). A molécula de levoglucosan está presente no revestimento interno das células vegetais das plantas e ao queimar volatilizam para a atmosfera onde podem ser integradas aos aerossóis submicrométricos. A molécula de levoglucosan tem sido usada em muitos estudos como traçadora de queima de biomassa (Simoneit *et al.*, 1999; Nolte *et al.*, 2001; Saarnio *et al.* 2012) e este fator também foi encontrado em locais como a Cidade do México (México), Houston (Estados Unidos), Po Valley (Itália), Helsinque (Finlândia), Santiago de Chile (Chile) (Ng *et al.*, 2011; Saarikoski *et al.*, 2012; Timonen *et al.*, 2013; Carbone *et al.*, 2013).

Os fragmentos 60 e 73 correspondem a 2,2 e 1,5%, respectivamente, da fração do sinal de BBOA. Aiken *et al.* (2009) sugerem que o valor de 0,3% seja utilizado como mínimo para a fração de $f_{60} \left(\frac{m/z60}{BBOA} \right)$ para que o fator seja considerado BBOA. Isto ocorre porque podem existir outras moléculas orgânicas diferentes do levoglucosan nos aerossóis (outros mono e polissacarídeos) que também fragmentam nesta *m/z*. Brito *et al.* (2014), descreveram que durante queimas de biomassa mais intensas a fração da *m/z* 60 foi superior a 3% na Bacia Oeste da Amazônia (Rondônia), indicando uma queimada muito fresca e local.

A molécula de levoglucosan é degradada sob a ação de oxidantes atmosféricos e radiação solar (Hennigan *et al.*, 2010). Se por um lado, a altitude diminuiu a quantidade de oxidantes atmosféricos, pelo outro aumenta a incidência de radiação solar. Portanto, é difícil de determinar se o BBOA está associado a queimadas locais ou regionais, possivelmente ambas. Esse é um aerossol mais oxigenado pela elevada presença de *m/z* 44 (19,6%), provavelmente se referindo a queimadas mais processadas e envelhecidas na atmosfera.

O BC, além do HOA, também se correlaciona com o BBOA, sendo este um componente presente em queimadas incompletas de combustível e biomassa. O coeficiente de correlação entre o BBOA e o BC é estatisticamente significativo, 0,58. Esta correlação do BC com o HOA e o BBOA também foi verificada em outros estudos (Crippa *et al.*, 2014; Mohr *et al.*, 2013, Ng *et al.*, 2009). Isto acontece porque ambos os fatores estão relacionados a processos de combustão incompleta, que levam a geração de BC como subproduto. É possível que o modelo PMF não consiga distinguir perfeitamente esses dois fatores, já que ambas fontes emissoras se caracterizam pela emissão de COVs do tipo hidrocarbonetos.

Além das *m/z* 60 e 73, percebe-se também a presença da *m/z* 55 descrita como sendo um marcador proveniente do cozimento de alimentos, tais como carnes (Mohr *et al.*, 2009). No entanto, para os casos de fontes de aerossóis ligados a este cozimento, espera-se um pico no perfil diurno em torno do horário das refeições. Considerando que não há fontes deste tipo no

sítio de CHC, é possível que este fator apresente certa combinação das fontes BBOA e preparo de alimentos oriundos de La Paz e El Alto.

Uma explicação para o BBOA estar presente apenas na estação seca seria as emissões de queima de biomassa têm menor contribuição na estação úmida (Martin *et al.*, 2010), ou seja, processos de queimadas são mais intensos durante a estação seca. Além disso, esta é a única estação com uma parcela do vento atingindo CHC pela direção noroeste e por esse motivo pode ser responsável pela presença deste fator nesta estação (Figura 9). A mudança da direção do vento pode fazer com que queimadas de florestas mais próximas atinjam CHC nesse período. Isso também explicaria o perfil diurno da BBOA (Figura 18) que não segue o mesmo padrão dos demais fatores. O fator também apresenta elevação da concentração de massa a partir das 10h00min, conforme os demais, porém sua máxima é às 16h00min, provavelmente devido ao episódio do dia 11/08/2018, onde a concentração de orgânicos foi muito superior aos demais dias, atingindo $10,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, às 16h22min, podendo se referir a um processo de queimada. Este episódio no dia 11/08 não é visível na Figura 10, pois a série temporal dos orgânicos foi ajustada para concentração máxima de $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ já que este foi o único dia que ultrapassou esta concentração e para melhor visualização dos demais dias.

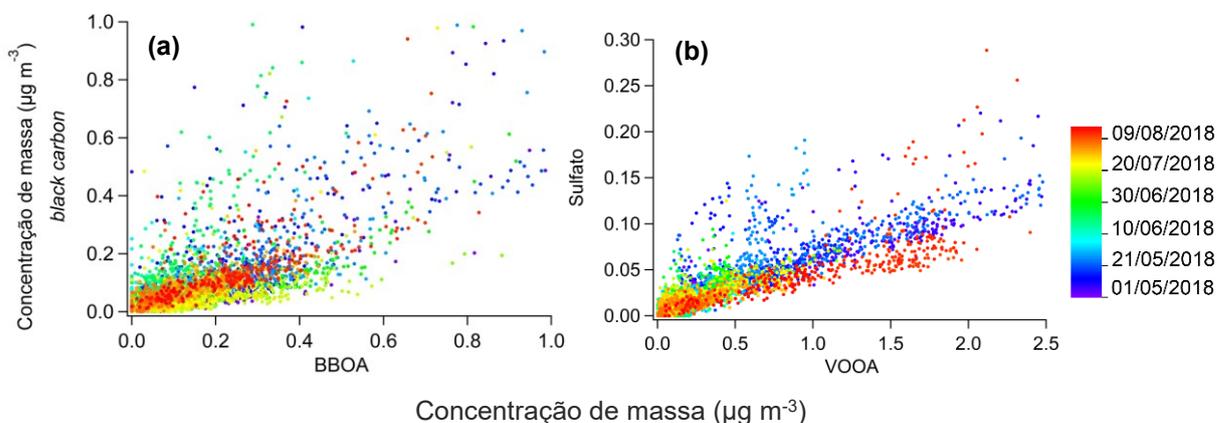


Figura 27. Correlação entre as séries temporais do fator BBOA do PMF e o *black carbon* medido pelo MAAP (a) e do fator VOOA do PMF e o sulfato medido pelo Q-ACSM (b), na estação seca.

O fator nomeado de VOOA foi caracterizado pela presença das m/z 63, 65, 79 e 97. O fragmento 79 (possivelmente, CH_3SO_2^+ em sua maioria) foi o mais descrito e relacionado à presença de organosulfatos no aerossol (Farmer *et al.*, 2010) e nesse estudo representa 13,6% do sinal do VOOA.

Na Figura 27b, percebe-se que o VOOA apresenta boa correlação com as medidas de sulfato pelo Q-ACSM, com $R^2=0,74$, corroborando a hipótese que o fator seja considerado

orgânico e de origem vulcânica. Percebe-se também que a série temporal desse fator não segue a tendência dos outros fatores, se assemelhando a série temporal do sulfato, com episódio de longa duração onde a concentração de massa se manteve mais elevada. Não se sabe se os compostos orgânicos medidos neste estudo e identificados como VOOA correspondem aos aerossóis emitidos pelo próprio vulcão, ou se foi formado na atmosfera diante das emissões vulcânicas sulfurosas.

O VOOA tem a menor concentração de massa quando comparado aos demais fatores, sendo também o fator com menor contribuição dentre os orgânicos, 3% (Figura 24 e Tabela 3). Seu perfil diurno é uma exceção em relação aos demais e pode ser considerado um fator relacionado às emissões vulcânicas por estar mais constante ao longo do dia, sendo uma razão para isso às emissões de longa duração na escala de dias, e não demonstra tendência diurna clara, se assemelhando ao perfil diurno do sulfato.

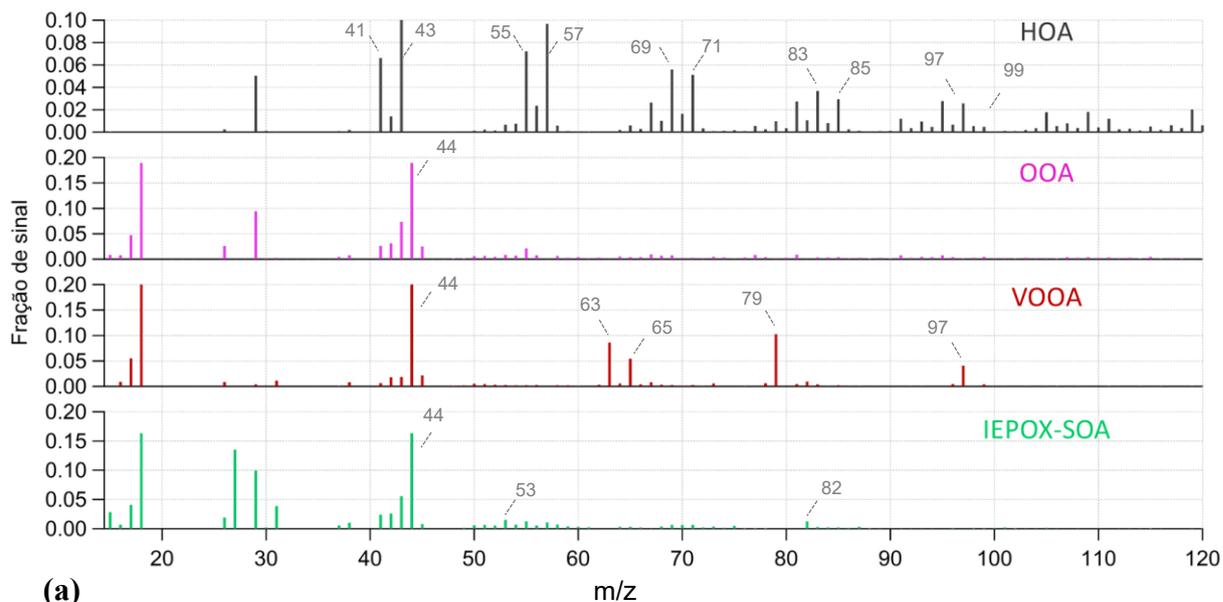
4.4.2 Estação úmida

Diferentemente da estação seca, os fatores presentes nesta estação são 4: o OOA é dominante (38%), seguido pelo IEPOX-SOA (36%), HOA (17%) e VOOA (9%), não foi encontrado um fator para o BBOA. A estação úmida abrangeu os meses de dezembro/2018, janeiro, fevereiro e março/2019. Importante notar que os quatro fatores comuns a ambas as estações são muito parecidos, apresentando os mesmos perfis de m/z (Figura 28).

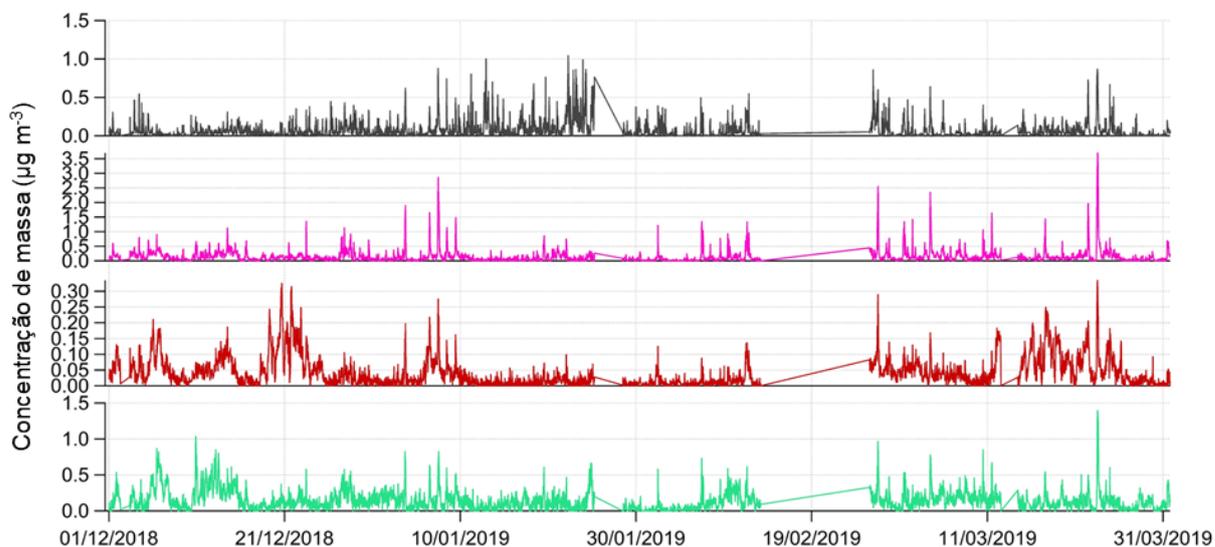
O IEPOX-SOA teve concentração maior do que os outros períodos estudados, esta observação pode estar relacionada à maior taxa de transpiração e emissões biogênicas de florestas (Wright *et al.*, 2017) e terras baixas alagadas, durante a estação úmida, e pela direção do vento, predominantemente de nordeste e leste (Figura 15). Em comparação com a estação úmida na Floresta Amazônica onde este fator representou 17% da porção orgânica do aerossol (Sá *et al.*, 2018), a contribuição do IEPOX-SOA encontrada em CHC se difere.

Chen *et al.* (2015) também encontraram este fator em seu estudo durante a estação úmida, tendo boa correlação com o isopreno ($R^2=0,68$), porém esse fator ainda não era denominado de IEPOX-SOA. A fração das m/z 53 e 82 são menores do que na estação seca, e com pouca variação entre si, 0,012 e 0,015, respectivamente. E são semelhantes às encontradas por Sá *et al.* (2019). No entanto, é importante salientar que a quantidade de m/z 44 neste fator é muito mais expressiva (16%) do que na estação seca (0,002%), sugerindo aerossóis mais processados e transportados por longas distâncias.

A série temporal do IEPOX-SOA não acompanha o perfil dos outros fatores do PMF (Figura 28), corroborando a informação de que esta é uma fonte distinta de emissão, e em relação ao seu perfil diurno, o desenvolvimento e redução da altura da PBL e convecção térmica dos ventos são responsáveis por sua elevação da concentração por volta das 10h00min e redução no fim da tarde (Figura 24).



(a)



(b)

Figura 28. Espectro de massa em fração de sinal (a) e série temporal (b) dos fatores do PMF: HOA, OOA, VOOA e IEPOX-SOA, na estação úmida. Para cada fator, a soma das frações dos fragmentos resulta em 100% da massa encontrada para este fator.

O fator HOA também é de emissão recente, dada a pouquíssima presença da m/z 44 e se correlaciona com o nitrato e com o BC em eixos diferentes, provavelmente relacionado a

fontes antropogênicas distintas. Embora este fator tenha apresentado um perfil de m/z muito semelhante aos da estação seca, pois sendo a emissão veicular a principal fonte relacionada a HOA, é pouco provável que haja alteração da estação seca para úmida, já que não há motivos para mudanças na frota veicular, uma diferença está no padrão das m/z 55 e 57. Nesta estação, observa-se que a m/z 57 é ligeiramente maior do que a m/z 55. Os fragmentos mais prováveis encontrados na m/z 55 são um oxigenado ($C_3H_3O^+$) e/ou um contendo apenas átomos de carbono e hidrogênio ($C_4H_7^+$). Conforme mostrado por diferentes estudos com espectrômetros de massa de aerossóis de alta resolução (Timonen *et al.*, 2012; Crippa *et al.*, 2014), o fator HOA costuma apresentar em maior abundância o fragmento $C_4H_7^+$ nesta m/z , oriundos da fragmentação de moléculas de hidrocarbonetos presentes nos aerossóis orgânicos. Além da m/z 55 apresentar maior valor que a 57 neste fator, em relação á estação seca, observa-se também que as m/z 81, 83 e 85 apresentam um padrão ligeiramente diferente durante a estação úmida.

O OOA correlaciona bem com o nitrato, $R^2=0,85$ (Figura 29a), e tem fração da m/z 44 igual a 19%, menor do que a estação seca e quanto mais frescas são as emissões, maior é a correlação entre o OOA com o nitrato por ser um componente mais volátil, enquanto que aquelas mais processadas se correlacionam melhor com o sulfato (Zhang *et al.*, 2007; Lanz *et al.*, 2007; Herndon *et al.*, 2008; Jimenez *et al.*, 2009; Ubrich *et al.*, 2009; Ng *et al.*, 2011). Isto sugere que este componente orgânico apresente um caráter mais volátil do que os OOA encontrados em outros ambiente remotos e em altitudes mais baixas e, no entanto, menos volátil do que os demais componentes orgânicos desse estudo.

Além de poder se correlacionar com o HOA, o nitrato também se correlaciona bem com o OOA, pois fragmentos de nitrato são medidos tanto na moda de acumulação quando na Aitken (Zhang *et al.*, 2005c). A m/z 44, principal fração do OOA, é dominada pelo aerossol que se encontra na moda de acumulação, que passou por maior processamento físico-químico na atmosfera e são aerossóis secundários, enquanto a m/z 57, presente no HOA, é formada principalmente por aerossóis da moda Aitken, aerossóis mais frescos e menos processados (Zhang *et al.*, 2005b, Zhang *et al.*, 2005c, Allan *et al.*, 2004, Canagaratna *et al.*, 2004, Alfarra *et al.*, 2007, Zhang *et al.*, 2004).

Neste período, o VOOA também apresenta elevada correlação com o sulfato ($R^2=0,82$) medido pelo Q-ACSM (Figura 29b) indicando, novamente, que este fator possa estar relacionado com a presença de aerossol vindo de emissões vulcânicas e seu perfil diurno (Figura 24) não apresenta uma tendência de variação ao longo do dia, assim como a concentração de massa do sulfato.

Sua contribuição total na estação úmida (4%) foi maior do que na estação seca (3%, Figura 24), apesar da direção predominante do vento não ter vindo do Altiplano, local onde os vulcões estão localizados, é possível que as emissões vulcânicas tenham assumido outra trajetória preferencial em direção a CHC. Uma possibilidade é que estas emissões tenham atingido CHC pela direção sudoeste, sendo esta uma direção predominante durante a estação úmida, pois ao longo das estações, a movimentação das massas de ar tem uma variação distinta (Gassmann, 2002). Outra possibilidade é que durante esta estação do ano, tenha ocorrido uma frequência maior de episódios de erupção vulcânica na região. Este fato está sendo investigado (em fase de elaboração¹).

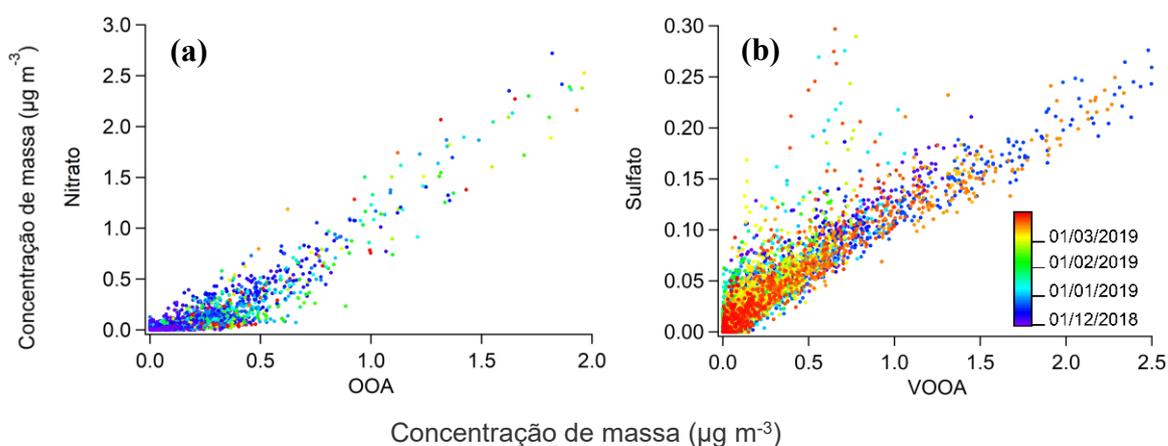


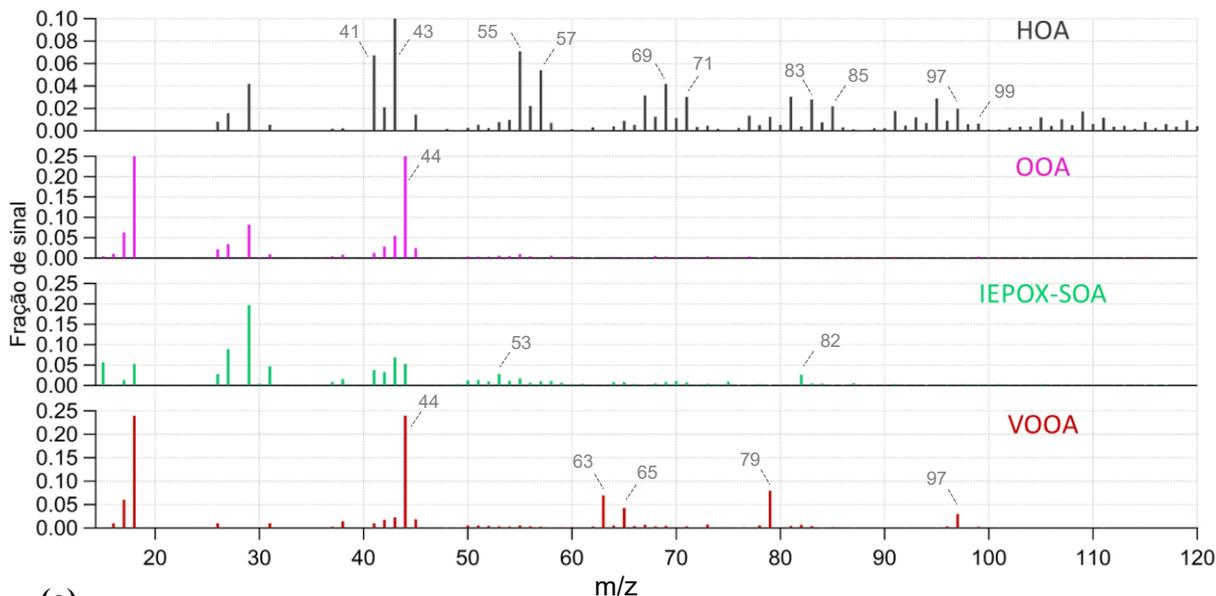
Figura 29. Correlação entre as séries temporais do fator OOA do PMF e o nitrato medido pelo Q-ACSM (a) e do fator VOOA do PMF e o sulfato medido pelo Q-ACSM (b), na estação úmida.

4.4.3 Transição

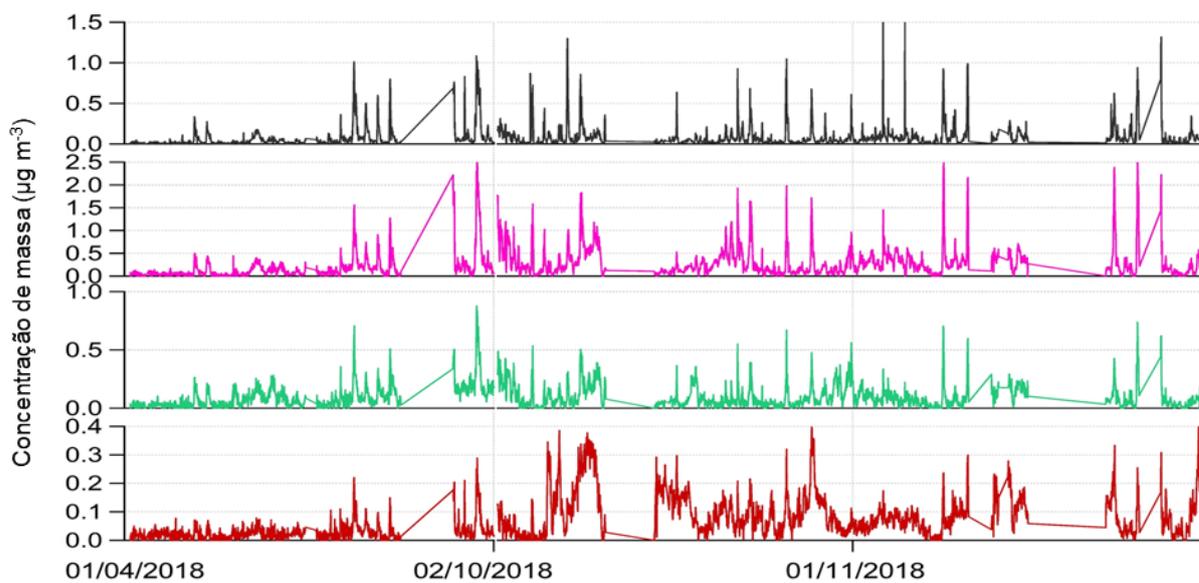
Para a análise dos componentes orgânicos da transição, foram utilizadas as medidas dos meses abril, setembro, outubro e novembro de 2018. Nesse período, também não esteve presente o fator BBOA, sendo assim os 4 fatores encontrados são: OOA (50%), IEPOX-SOA (20%), HOA (16%) e VOOA (14%, Figura 30).

Os fatores apresentaram o padrão de m/z típicas, assim como a estação seca e úmida, com porcentagens sem grandes variações. O OOA teve fração de m/z 44 igual a 25%, valor intermediário às duas outras estações, mas ainda assim sendo um fator muito oxigenado e com elevada correlação com o nitrato ($R^2=0,7$, Figura 31a), e as frações das m/z características observadas para o fator IEPOX-SOA também apresentaram valores intermediárias a estação seca e úmida, sendo 0,02 para ambas as m/z 53 e 82, e em relação a m/z 44 o IEPOX-SOA apresentou fração menor do que a estação úmida e maior do que a seca (5%) e m/z 43 maior do

que m/z 44, provavelmente referindo-se às emissões mais recentes e locais ou numa distância maior porque este fator é mais estável e menos volátil na atmosfera (Zhang *et al.*, 2019).



(a)



(b)

Figura 30. Espectro de massa em fração de sinal e série temporal dos fatores do PMF: HOA, OOA, IEPOX-SOA e VOOA, na transição. Para cada fator, a soma das frações dos fragmentos resulta em 100% da massa encontrada para este fator.

Os perfis diurnos dos fatores se assemelham aos das outras estações, porém com OOA e VOOA com maior concentração de massa ($0,25$ e $0,07 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente) e IEPOX-SOA teve concentração e porcentagem intermediária (8%, Tabela 3 e Figura 24).

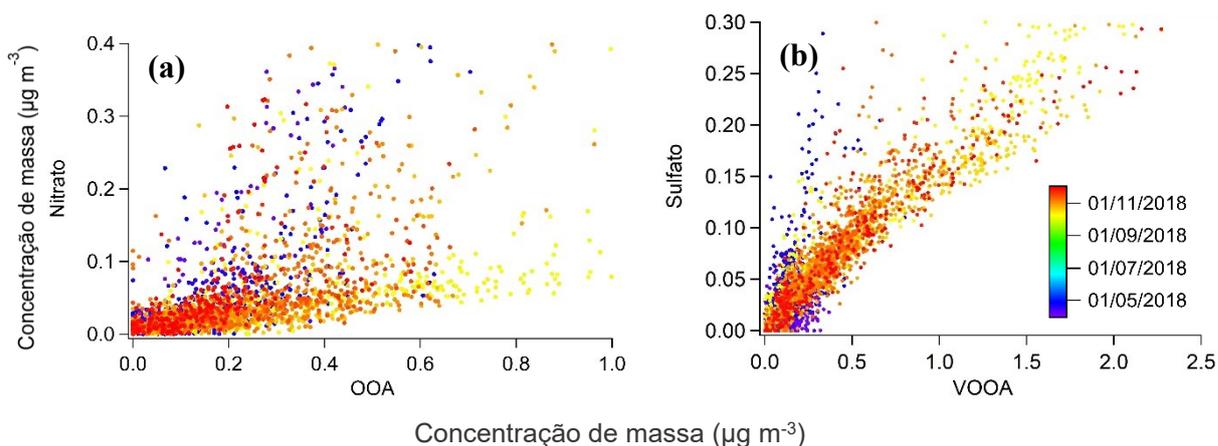


Figura 31. Correlação entre as séries temporais do fator OOA do PMF e o nitrato do Q-ACSM (a) e o VOOA do PMF e o sulfato medido pelo Q-ACSM (b), na transição.

O HOA manteve o perfil do espectro de massa das outras estações, tomando que a fonte de emissão é a mesma, se originando de emissões antropogênicas em La Paz, e era de se esperar que o perfil permanecesse semelhante. O HOA se correlaciona bem com o nitrato ($R^2=0,75$), e com o BC ($R^2=0,5$), com menores correlações do que nas outras estações, (Ulbrich *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2005a). Assim como o OOA, a série temporal desses fatores é semelhante à do nitrato por serem marcados por frequentes episódios de elevação da concentração.

Na transição, o fator VOOA também se correlaciona com o sulfato, porém com coeficiente de correlação menor ($R^2=0,61$; Figura 31b). Este fator, provavelmente relacionado com emissões vulcânicas, é um aerossol muito oxigenado e com maior fração da m/z 44 (24%), indicando que foi processado e envelhecido na atmosfera. Devido à presença de vulcões ativos nos Andes, é possível que haja erupção de vulcões diferentes, sendo alguns deles mais distantes do sítio de observação, provocando assim maior processamento dos aerossóis. Sua série temporal, apresentada na Figura 30, tem um perfil de variação que acompanha o que foi observado com o sulfato (Figura 16) com episódios mais longos onde se percebe concentrações de massa mais elevada.

A variação nos valores de correlação pode estar relacionada com quesitos meteorológicos como a precipitação (dados de precipitação não foram analisados neste estudo), volatilidade dos aerossóis e composição química da atmosfera.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho buscou caracterizar quimicamente o aerossol submicrométrico em Chacaltaya durante as estações seca, úmida e de transição, entre abril/2018 e março/2019. Estes

aerossois submicrométricos são marcados pela presença de orgânicos e sulfatos nas estações do ano. Grande parte das emissões estão relacionadas às emissões vulcânicas e emissões antropogênicas de La Paz, principalmente durante o *rush-hour* e supõe-se a influência da queima de resíduos e de biomassa. Essas emissões locais são diretamente dependentes da dinâmica de evolução da PLB e convecção térmica das massas de ar para que sejam transportadas para elevadas altitudes e detectadas pelos instrumentos de medidas em CHC. Este estudo sugere que a cidade de La Paz e El Alto tem grande influência no aporte de massa de aerossois em CHC e sugerem que durante a maior parte do dia, esta estação está sob influência de poluentes e não em condições “limpas” esperadas para essa altitude. Portanto, a condução de experimentos nesta estação, deverá ser feita com cautela no futuro. Ainda com relação às espécies químicas medidas pelo Q-ACSM, os resultados sugerem que o nitrato e, possivelmente o cloreto, são espécies que poderão ser utilizadas como traçadoras de poluentes de La Paz e El Alto.

Estando CHC localizada na Cordilheira dos Andes e sob influência de, pelo menos, dois vulcões peruanos, Ubinas e Sabancaya, a presença de sulfato na atmosfera pode ser explicada por sua desgaseificação no ambiente. Este estudo sugere, com base nas concentrações de sulfato e VOOA que, durante todas as estações do ano, CHC está sob influência de emissões vulcânicas. Aerossois de sulfato são importantes espalhadores na atmosfera, além de aumentar a acidez dos aerossois, o que poderá interferir nas reações químicas atmosféricas e por sua vez na formação de núcleos de condensação de nuvens, por exemplo.

De modo geral, observaram-se características diferentes para as estações seca e úmida, estando o período de transição numa posição intermediária, apresentando características de ambas as estações. Em relação às variáveis meteorológicas, a direção do vento na estação seca (noroeste) contribuiu para a identificação do fator BBOA, não presente nas outras estações. E o aerossol de todo o período foi dominado pelo OOA, como já era de se esperar, baseado na investigação de outros estudos. A identificação do IEPOX-SOA, muito semelhante ao encontrado na Bacia Central da Amazônia, bem como outras regiões tropicais do planeta, sugere que a presença de aerossois oriundos do isopreno podem ser significantes neste sítio de observação e sugerem que o transporte destas partículas emitidas pelas extensas áreas vegetadas da Bolívia e Brasil sejam melhor estudadas no futuro.

O fator vulcânico, VOOA, foi identificado pela primeira vez, e os resultados sugerem que a presença de organosulfatos na atmosfera de CHC pode ser significativa e melhor estudada. É importante que este fator seja estudado em conjunto com outros instrumentos que

funcionaram em paralelo durante parte da campanha, tais como o *Chemical Ionization Mass Spectrometer* (CIMS), para comprovar a presença de organosulfatos.

Estudos em localidades remotas e em altitude ainda carecem de complementação, especialmente no hemisfério sul, uma vez que são escassas as pesquisas que envolvem estes itens. Além disso, são de grande importância para auxiliar no entendimento da dinâmica e química da atmosférica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, K.; CHUNG, S. H.; BUSECK, P. R. Shapes of soot aerosol particles and implications for their effects on climate. **Journal of Geophysical Research**, Richmond, v. 115, n. D15, p. 1-9, 14 ago 2010. DOI: 10.1029/2009JD012868. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2009JD012868>.

AIKEN, A. C. *et al.* Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) - Part I: Fine particle composition and organic source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 9, p. 6633-6653, 11 set 2009. DOI: 10.5194/acp-9-6633-2009. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/9/6633/2009/acp-9-6633-2009.html>.

ALFARRA, M. R. *et al.* Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 41, p. 5770-5777, 21 jul 2007. DOI: 10.1021/es062289b. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es062289b>.

ALLAN, J. D. Airborne observations of IEPOX-derived isoprene SOA in the Amazon during SAMBBA. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 14, p. 11393-11407, 24 out 2014. DOI: 10.5194/acp-14-11393-2014. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/14/11393/2014/>.

ALVES, D. D. *et al.* Concentrations of PM_{2.5-10} and PM_{2.5} and metallic elements around the Schmidt Stream area, in the Sinos River Basin, southern Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, São Carlos, v. 75, n. 4, p. 43-52, 27 nov 2015. DOI: 10.1590/1519-6984.00113suppl. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1519-69842015000900043.

ANDREAE, M. O. *et al.* Smoking rain cloud over the Amazon. **Science**, New York, v. 303, p. 1337-1342, 24 fev 2004. DOI: 10.1126/science.1092779. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/303/5662/1337.abstract>.

ANDREAE, M. O. *et al.* The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO): overview of pilot measurements on ecosystem ecology, meteorology, trace gases, and aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, p. 10723-10766, 28 set 2015. DOI: 10.5194/acp-15-10723-2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/10723/2015/>.

ANDREAE, M. O.; MARLET, P. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. **Global Biogeochemistry Cycles**, [s.l.], v. 15, n. 4, p. 955-966, 01 dez 2001. DOI: 10.1029/2000GB001382. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2000GB001382>.

ARTAXO, P. *et al.* Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. **Revista Brasileira de Meteorologia**, São José dos Campos, v. 21, n. 3a, dez 2006. Disponível em: http://lfa.if.usp.br/ftp/public/Publications_Paulo_Artaxo/2006/EFEITOS_CLIMATICOS_DE_PARTICULAS_DE_AEROSSOIS_AMAZONIA_LBA040-2006_PArtaxo.pdf.

ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 33, n. 5, out 1999. DOI: 10.1590/S0034-89101999000500014. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-89101999000500014&lng=pt&tlng=pt.

BARI, M. A.; KINDZIERSKI, W. B. Characterization of air quality and sources of fine particulate matter (PM_{2.5}) in the City of Calgary, Canada. **Atmospheric Pollution Research**, Izmir, v. 9, n. 3, p. 534–543, 28 nov 2018. DOI: 10.1016/j.apr.2017.11.014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1309104217305081?via%3Dihub>.

BORYS, R. D.; LOWENTHAL, D. H.; MITCHELL, D. L. The relationships among cloud microphysics, chemistry and precipitation rate in cold mountain clouds. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 34, p. 2593–2602, 18 abr 2000. DOI: 10.1016/S1352-2310(99)00492-6. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231099004926>.

BRASSEUR, G. P.; PRINN, R. G.; PSZENNY, A. A. P. **Atmospheric Chemistry in a Changing World**. 1 ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. 300p. DOI: 10.1007/978-3-642-18984-5.

BRITO, J. *et al.* Ground-based aerosol characterization during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) field experiment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 14, p. 12069–12083, 18 nov 2014. DOI: 10.5194/acp-14-12069-2014. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/14/12069/2014/>.

BUDISULISTIORINI, S. H. *et al.* Real-time continuous characterization of secondary organic aerosol derived from isoprene epoxydiols in downtown Atlanta, Georgia, using the Aerodyne aerosol chemical speciation monitor. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 47, p. 5686–5694, 2 maio 2013. DOI: 10.1021/es400023n. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es400023n>.

CANAGARATNA, M. R. *et al.* Chase studies of particulate emissions from in-use New York City Vehicles Manjula. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 38, p. 555-573, 24 jun 2004. DOI: 10.1080/02786820490465504. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820490465504>.

CARBONE, S. *et al.* Chemical characterization of submicron aerosol particles in Santiago de Chile. **Aerosol and Air Quality Research**, Taiwan, v. 13, p. 462-473, 22 fev 2013. DOI: 10.4209/aaqr.2012.10.0261. Disponível em: <https://aaqr.org/articles/aaqr-12-10-0a-0261>.

CARBONE, S. *et al.* Wintertime aerosol chemistry in sub-arctic urban air. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 48, p. 313-323, 21 jan 2014. DOI: 10.1080/02786826.2013.875115. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02786826.2013.875115>.

CARN, S. A. *et al.* A decade of global volcanic SO₂ emissions measured from space. **Scientific Reports**, Londres, v. 7, n. 44095, 09 mar 2017. DOI: 10.1038/srep44095. Disponível em: <https://www.nature.com/articles/srep44095>.

CHEN, Q. *et al.* Mass spectral characterization of submicron biogenic organic particles in the Amazon Basin. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 36, n. L20806, 29 out 2009a. DOI: 10.1029/2009GL039880. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2009GL039880>.

CHEN, Y. *et al.* Aircraft study of mountain chimney effect of Beijing, China. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 114, n. D08306, 28 abr 2009b. DOI: 10.1029/2008JD010610. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2008JD010610>.

CHEN, Q. *et al.* Fine-mode organic mass concentrations and sources in the Amazonian wet season (AMAZE-08). **Atmospheric Chemistry and Physics Discussions**, Katlenburg-Lindau, v. 14, p. 16151-16186, jun 2014. DOI: 10.5194/acpd-14-16151-2014.

CHEN, Q. *et al.* Submicron particle mass concentrations and sources in the Amazonian wet season (AMAZE-08). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, p. 3687–3701, 02 abr 2015. DOI: 10.5194/acp-15-3687-2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/3687/2015/acp-15-3687-2015-discussion.html>.

CHYLEK, P.; JENNINGS, S. G.; PINNICK, R. Aerosols - soot. *In*: NORTH, G. R.; PYLE, J.; ZHANG, F. **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. 2 ed. Londres: Academic Press, p.86-91, 2015.

CRIPPA, M. *et al.* Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 14, p. 6159-6176, 23 jun 2014. DOI: 10.5194/acp-14-6159-2014. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/14/6159/2014/>.

CIARELLI G. *et al.* Evaluation of European air quality modelled by CAMx including the volatility basis set scheme. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 16, p. 10313-10332, 16 ago 2016. DOI: 10.5194/acp-16-10313-2016. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/16/10313/2016/>.

CUBISON, M. J. *et al.* Effects of aging on organic aerosol from open biomass burning smoke in aircraft and laboratory studies. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 11, p. 12049–12064, 05 dez 2011. DOI: 10.5194/acp-11-12049-2011. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/11/12049/2011/acp-11-12049-2011.html>.

DRAXLER R. R., HESS, G. D.; An overview of the HYSPLIT_4 modeling system for trajectories, dispersion, and deposition. **Australian Meteorological Magazine**, [s.l.], v. 47, p. 295–308, jan 1998. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/235961417_An_overview_of_the_HYSPLIT_4_modeling_system_for_trajectories_dispersion_and_deposition.

ELBERT, W. *et al.* Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: Wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 7, p. 4569-4588, 07 set 2007. DOI: 10.5194/acp-7-4569-2007. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/7/4569/2007/>.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **Biogenic sources preferred methods**: Final report. North Carolina: Research Triangle Park, 1996.

ESTADOS UNIDOS. Intergovernmental Panel of Climate Change. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change**. Cambridge, United Kingdom e New York, USA: Cambridge University Press, 2014.

FARMER, D. K. *et al.* Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry. **Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 107, n. 15, p. 6670-6675, 03 abr 2010. DOI: 10.1073/pnas.0912340107. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/107/15/6670>.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. R. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. 1 ed. San Diego: Academic Press, 2000.

FRAUND, M. *et al.* Elemental mixing state of aerosol particles collected in central Amazonia during GoAmazon2014/15. **Atmosphere**, Basel, v. 8, n. 9, 15 set 2017. DOI: 10.3390/atmos8090173. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4433/8/9/173>.

FREITAS, C. U. *et al.* Poluição do ar e impactos na saúde em Vitória, Espírito Santo. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 50, n. 4, p. 1-9, 15 mar 2016. DOI: 10.1590/S1518-8787.2016050005909 . Disponível em: <http://www.rsp.fsp.usp.br/artigo/poluicao-do-ar-e-impactos-na-saude-em-vitoria-espírito-santo/>.

FRÖHLICH, R. *et al.* Fourteen months of on-line measurements of the non-refractory submicron aerosol at the Jungfraujoch (3580m a.s.l.) - chemical composition, origins and organic aerosol sources. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, p. 11373–11398, 14 out 2015. DOI: 10.5194/acp-15-11373-2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/11373/2015/>.

FRÖHLICH, R. *et al.* The ToF-ACSM: A portable aerosol chemical speciation monitor with TOFMS detection. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 6, n. 11, p. 3225–3241, 26 nov 2013. DOI: 10.5194/amt-6-3225-2013. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/6/3225/2013/>.

GONÇALVES, W. A.; MACHADO, L. A. T.; KIRSTETTER, P.-E. Influence of biomass aerosol on precipitation over the Central Amazon: an observational study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, p. 6789–6800, 18 jun 2015. DOI: 10.5194/acp-15-6789-2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/6789/2015/>.

GUENTHER, A. *et al.* Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 6, p. 3181–3210, 02 ago 2006. DOI: 10.5194/acp-6-3181-2006. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/6/3181/2006/>.

GUENTHER, A. B. The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions. **Geoscientific Model Development**, Katlenburg-Lindau, v. 5, p. 1471-1492, 2012. DOI: 10.5194/gmd-5-1471-2012. Disponível em: <https://gmd.copernicus.org/articles/5/1471/2012/>

GASSMANN, F. Investigation of Meteorological Elements around La Paz and Oruro. [*s.l.*], [*s.n.*], mar 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/298710219_Investigation_of_Meteorological_Elements_around_La_Paz_and_Oruro.

GUZMÁN, A. A. E. *et al.* Modelado de partículas PM₁₀ y PM_{2.5} mediante redes neuronales artificiales sobre clima tropical de San Francisco de Campeche, México. **Química Nova**, São Paulo, v. 40, n. 9, p. 1025-1034, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170115. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/quimicanova.sbq.org.br/pdf/AR20170124.pdf>.

HENNIGAN, C. J. *et al.* Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 37, n. L09806, 08 maio 2010. DOI: 10.1029/2010GL043088. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2010GL043088>.

HERNDON, S. C. *et al.* The correlation of secondary organic aerosol with odd oxygen in Mexico City. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 35, n. L15804, 05 ago 2008. DOI: 10.1029/2008GL034058. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2008GL034058>.

HOPKE, R. C. *et al.* Mixed multiday analysis of airborne particle composition data. **Journal of Chemometrics**, Chichester, v. 13, p. 343-352, 14 jul 1999. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.05.031. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018303340?via%3Dihub>

HU, W. W. *et al.* Characterization of a real-time tracer for isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) from aerosol mass spectrometer measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, p. 11807-11833, 23 out 2015. DOI: 10.5194/acp-15-11807-2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/11807/2015/>.

HYVÄRINEN, A. P. *et al.* Correction for a measurement artifact of the Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP) at high black carbon mass concentration levels. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 6, n. 1, p. 81–90, 11 jan 2013. DOI: 10.5194/amt-6-81-2013. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/6/81/2013/>.

ISAACMAN-VANWERTZ, G. *et al.* Ambient gas-particle partitioning of tracers for biogenic oxidation. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 50, n. 18, p. 9952-9962, 23 ago 2016. DOI: 10.1021/acs.est.6b01674. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.6b01674>.

JIMENEZ, J. L. *et al.* Evolution of organic aerosol in the atmosphere. **Science**, New York, v. 326, p. 1525-1529, 11 dez 2009. DOI: 10.1126/science.1180353. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/326/5959/1525/tab-figures-data>.

JOHNSON, B. T.; SHINE, K. P.; FORSTER, P. M. The semi-direct aerosol effect: Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, Berkshire, v. 130, p. 1407-1422, abr 2004. DOI: 10.1256/qj.03.61. Disponível em: <https://rmets.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1256/qj.03.61>.

JORQUERA, H. *et al.* Trends in air quality and population exposure in Santiago, Chile. **International Journal of Environment and Pollution**, Genève, v. 22, n. 4, p. 507-530, 18 nov 2004. DOI: 10.1504/IJEP.2004.005684. Disponível em: <http://www.inderscience.com/offer.php?id=5684>.

KARAGULIAN, F. *et al.* Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 120, p. 475-483, 01 set 2015. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.087. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015303320?via%3Dihub>.

KOREN, I. *et al.* Measurement of the effect of Amazon smoke inhibition of cloud formation. **Science**, New York, v. 303, p. 1342-1345, 27 fev 2004. DOI: 10.1126/science.1089424. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/303/5662/1342>.

LANZ, V. A. *et al.* Source apportionment of submicron organic aerosol at an urban site by factor analytical modelling of mass spectra. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 7, p. 1503-1522, 20 mar 2007. DOI: 10.5194/acp-7-1503-2007. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/7/1503/2007/>.

LEE, T. *et al.* Chemical smoke marker emissions during flaming and smoldering phases of laboratory open burning of wildland fuels. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 44, p. i–v, 27 ago 2010. DOI: 10.1080/02786826.2010.499884. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02786826.2010.499884>.

LIGGIO J.; LI, S.M. Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 33, n. L13808, 08 jul 2006. DOI: 10.1029/2006GL026079. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2006GL026079>.

LIN, Y.H. *et al.* Isoprene epoxydiols as precursors to secondary organic aerosol formation: acid-catalyzed reactive uptake studies with authentic compounds. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 46, p. 250-258, 03 jan 2012. DOI: 10.1021/es202554c. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es202554c>.

LOHMANN, U.; FEICHTER, J. Global indirect aerosol effects: a review. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 5, p. 715-737, 03 mar 2005. DOI: 10.5194/acp-5-715-2005. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/5/715/2005/>.

LUKÁCS H. *et al.* Quantitative assessment of organosulfates in size-segregated rural fine aerosol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 9, p. 231-238, 14 jan 2009. DOI: 10.5194/acp-9-231-2009. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/9/231/2009/>.

MACQUEEN, P. *et al.* Volcano-tectonic interactions at Sabancaya volcano, Peru: Eruptions, magmatic inflation, moderate earthquakes and fault creep. **Journal of Geophysical Research**, Roboken, v. 125, 20 abr 2020. DOI: 10.1029/2019JB019281. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2019JB019281>.

MARTIN, S. T. Sources and properties of Amazonian aerosol particles. **Review of geophysics**, [s.l.], v. 48, n. 2, p. 1-42, 16 abr 2010. DOI: 10.1029/2008RG000280. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2008RG000280>.

MCMEEKING, G. R. *et al.* Black carbon aerosol mixing state, organic aerosols and aerosol optical properties over the United Kingdom. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 11, p. 9037-9052, 05 set 2011. DOI: 10.5194/acp-11-9037-2011. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/11/9037/2011/>.

MIDDLEBROOKE, A. M. *et al.* Evaluation of composition-dependent collection efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using field data. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 46, p. 258-271, 2012. DOI: 10.1080/02786826.2011.620041. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02786826.2011.620041>.

MIRANDA, R. M. *et al.* Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, Exeter, v. 68, p. 84-98, mar 2019. DOI: 10.1016/j.trd.2017.09.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1361920917300603?via%3Dihub>.

MOHR, C. *et al.* Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 43, p. 2443-2449, 04 mar 2009. DOI: 10.1021/es8011518. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es8011518>.

MORALES, R. G. E. **Atmospheric urban pollution, critical episodes of the environmental pollution in the city of Santiago of Chile**. Editorial Universitaria SA: Santiago do Chile, 2006.

NENES, A. *et al.* Can chemical effects on cloud droplet number rival the first indirect effect? **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 29, n. 17, p. 1-4, 13 set 2002. DOI: **10.1029/2002GL015295**. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2002GL015295>.

NG, N. L. *et al.* Organic aerosol components observed in northern hemispheric datasets from aerosol mass spectrometry. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 10, p. 4625-4641, 20 maio 2010. DOI: 10.5194/acp-10-4625-2010. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/10/4625/2010/>.

NG, N. L. *et al.* An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 45, n. 7, p. 770–784, 07 mar 2011. DOI: 10.1080/02786826.2011.560211. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/02786826.2011.560211>.

NOLTE, C. G.; SCHAUER, J. J.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. **Environment Science and Technology**, [s.l.], v. 35, p. 1912-1919, 31 mar 2001. DOI: 10.1021/es001420r. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es001420r>.

PAATERO, P; TAPPER, U. Positive Matrix Factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. **Environmetrics**, Londres, v. 5, p. 111-126, jun 1994. DOI: 10.1002/env.3170050203. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/env.3170050203>.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology and Earth System Sciences**, Katlenburg-Lindau, v. 11, p. 1633-1644, 11 out 2007. DOI: 10.5194/hess-11-1633-2007. Disponível em: <https://hess.copernicus.org/articles/11/1633/2007/>.

PETZOLD, A.; SCHÖNLINER, M. Multi-angle absorption photometry - a new method for the measurement of aerosol absorption and atmospheric black carbon. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 35, p. 421-441, abr 2004. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2003.09.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021850203004403>.

POPE, C. A. III; EZZATI, M.; DOCKERY, D. W. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. **New England Journal of Medicine**, Boston, v. 360, n. 4, p. 376-386, 22 jan 2009. DOI: 10.1056/NEJMsa0805646. Disponível em: <https://www.nejm.org/doi/full/10.1056/NEJMsa0805646>.

POPE, C. A. III; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Pittsburgh, v. 56, p. 709-42, 2006. DOI: 10.1080/10473289.2006.10464485. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10473289.2006.10464485>.

REIMANN, C. *et al.* Element concentrations and variations along a 120 km transect in southern Norway - Anthropogenic vs geogenic vs biogenic element source and cycles. **Applied Geochemistry**, [s.l.], v. 22, p. 851-871, abr 2007. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2006.12.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0883292707000170?via%3Dihub>.

REIS, M. M. *et al.* Air pollution and low birth weight in an industrialized city in Southeastern Brazil, 2003-2006. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 189-199, abr/jun 2017. DOI: 10.1590/1980-5497201700020001. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/1980-5497201700020001>.

RIPOLL, A. *et al.* Long-term real-time chemical characterization of submicron aerosols at Montsec (southern Pyrenees, 1570m a.s.l.). **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 15, p. 2935-2951, 16 mar 2015. DOI: 10.5194/acp-15-2935-2015. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/15/2935/2015/>.

RIZKY, Z. P.; YOLLA, P. B.; RAMDHAN, D. H. Particulate matter 2.5 (PM_{2.5}) personal exposure evaluation on mechanics and administrative officers at the motor vehicle testing center at Pulo Gadung, DKI Jakarta. **Reviews on Environmental Health**, Berlin, v. 31, n.1, p. 185-186, 04 mar 2016. DOI: 10.1515/reveh-2015-0057. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/journals/reveh/31/1/article-p185.xml>.

ROBINSON, N. H. *et al.* Evidence for a significant proportion of Secondary Organic Aerosol from isoprene above a maritime tropical forest. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 11, p. 1039–1050, 04 fev 2011. DOI: 10.5194/acp-11-1039-2011. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/11/1039/2011/>.

RODRIGUES, P. C. O. *et al.* Variabilidade climática aumenta a morbimortalidade associada ao material particulado. **Revista de Saúde Pública**, São Paulo, v. 51, n. 91, p. 1-9, 05 out 2017. DOI: 10.11606/s1518-8787.2017051006952. Disponível em: <https://www.revistas.usp.br/rsp/article/view/139629>.

ROGGE, W. F. *et al.* Mathematical modeling of atmospheric fine particle associated primary organic compound concentrations. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 101, p. 19379-19394, 1996. DOI: 10.1029/95JD02050. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/95JD02050>.

ROSE, C. *et al.* Frequent nucleation events at the high-altitude station of Chacaltaya (5240 m a.s.l.), Bolivia. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 102, p. 18-29, fev 2015. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.11.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231014008747>.

ROSELFEND, D. *et al.* Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation?. **Science**, New York, v. 321, p. 1309-1313, 2008. DOI: 10.1126/science.1160606. Disponível em: <https://science.sciencemag.org/content/321/5894/1309>.

ROSENFELD, D. TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 26, p. 3150-3108, 15 out 1999. DOI: 10.1029/1999GL006066. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/1999GL006066>.

SÁ, S. S. *et al.* Influence of urban pollution on the production of organic particulate matter from isoprene epoxydiols in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 17, p. 6611–6629, 06 jun 2017. DOI: 10.5194/acp-17-6611-2017. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/17/6611/2017/acp-17-6611-2017.html>.

SÁ, S. S. *et al.* Urban influence on the concentration and composition of submicron particulate matter in central Amazonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, p. 12185-12206, 23 ago 2018. DOI: 10.5194/acp-18-12185-2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/12185/2018/>.

SÁ, S. S. *et al.* Contributions of biomass burning, urban, and biogenic emissions to the concentrations and light-absorbing properties of particulate matter in central Amazonia during the dry season. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 19, p. 7973-8001, 18 jun 2019. DOI: 10.5194/acp-19-7973-2019. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/19/7973/2019/>.

SAARIKOSKI, S. *et al.* Chemical characterization of springtime submicrometer aerosol in Po Valley, Italy. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 12, p. 8401-8421, 19 set 2012. DOI: 10.5194/acp-12-8401-2012. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/12/8401/2012/>.

SAARNIO, K. *et al.* Using monosaccharide anhydrides to estimate the impact of wood combustion on fine particulates in the Helsinki Metropolitan Area. **Boreal Environment Research**, [s.l.], v. 17, p. 163-183, jun 2012. Disponível em: <http://www.borenv.net/BER/pdfs/ber17/ber17-163.pdf>.

SATURNO, J. *et al.* Black and brown carbon over central Amazonia: long-term aerosol measurements at the ATTO site. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, p. 12817-12843, 06 set 2018. DOI: 10.5194/acp-18-12817-2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/12817/2018/>.

SEGUEL, R. A. *et al.* Estimations of primary and secondary organic carbon formation in PM_{2.5} aerosols in Santiago city, Chile. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, p. 2125-2131, abr 2009. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.029. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231009000533?via%3Dihub>.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change**. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2016.

SHILLING, J.E. *et al.* Aircraft observations of the chemical composition and aging of aerosol in the Manaus urban plume during GoAmazon 2014/5. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 18, p. 10773-10797, 30 jul 2018. DOI: 10.5194/acp-18-10773-2018. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/18/10773/2018/>.

SIMONEIT, B. R. T. *et al.* Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 33, p. 173-182, jan 1999. DOI: 10.1016/S1352-2310(98)00145-9. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231098001459>.

SLOWK, J. G. Photochemical processing of organic aerosol at nearby continental sites: contrast between urban plumes and regional aerosol. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 11, p. 2991-3006, 31 mar 2011. DOI: 10.5194/acp-11-2991-2011. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/11/2991/2011/>.

STEIN, A. F. *et al.* NOAA's HYSPLIT at atmospheric transport and dispersion modeling system. **Bulletin of the American Meteorological Society**, Boston, v. 96, n. 12, p. 2059-2077, 27 abr 2015. DOI: 10.1175/BAMS-D-14-00110.1. Disponível em: <https://journals.ametsoc.org/bams/article/96/12/2059/69294/NOAA-s-HYSPLIT-Atmospheric-Transport-and>.

SUN, Y. L. *et al.* Characterization of summer organic and inorganic aerosol in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 51, p. 250-259, 20 jan 2012. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.01.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231012000337>.

SURRATT, J.D. *et al.* Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. **The Journal of Physical Chemistry**, Easton, v. 112, p. 8345-8378, 2008. DOI: doi.org/10.1021/jp802310p. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp802310p>.

TIMONEN, H. *et al.* High time-resolution chemical characterization of the water-soluble fraction. **Atmospheric Measurement Techniques**, Katlenburg-Lindau, v. 3, p. 1063-1074, 18 ago 2010. DOI: 10.5194/amt-3-1063-2010. Disponível em: <https://amt.copernicus.org/articles/3/1063/2010/>.

TIMONEN, H. *et al.* Characteristics, Sources and Water-Solubility of Ambient Submicron Aerosol in Springtime in Helsinki, Finland. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 56, p. 61-77, fev 2013. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2012.06.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021850212001097>.

ULBRICH, I. M. *et al.* Interpretation of organics components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 9, p. 2891-2918, 05 maio 2009. DOI: 10.5194/acp-9-2891-2009. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/9/2891/2009/>.

VARDAR, Ç. *et al.* Air-quality biomonitoring: assessment of genotoxicity of air pollution in the Province of Kayseri (Central Anatolia) by use of the lichen *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf and amplified fragment-length polymorphism markers. **Mutation research. Genetic toxicology and environmental mutagenesis**, Amsterdam, v. 759, p. 43-50, 2014. DOI: 10.1016/j.mrgentox.2013.09.011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383571813003288?via%3Dihub>.

VIANA, M. *et al.* Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, Oxford, v. 39, p. 827-849, out 2008. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2008.05.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0021850208001018>.

WALLACE, J.; HOBBS, P. **Atmospheric science: An introductory survey**. 2 ed. Londres: Academic press, 2006.

WHO. World Health Organization. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. Switzerland: World and Health Organization, 2006.

WIEDENSOHLER, A. *et al.* Black carbon emission and transport mechanisms to the free troposphere at the La Paz/El Alto (Bolivia) metropolitan area based on the Day of Census (2012). **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 194, p. 159-169, dez 2018. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.09.032. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231018306265>.

WILLIS *et al.* Quantification of black carbon mixing state from traffic: implications for aerosol optical properties. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 16, p. 4693-4706, 14 abr 2016. DOI: 10.5194/acp-16-4693-2016. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/16/4693/2016/>.

WRIGHT, J. S. *et al.* Rainforest-initiated wet season onset over the southern Amazon. **Proceedings of the National Academic of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 114, n. 32, p. 8481-8486, 08 ago 2017. DOI: 10.1073/pnas.1621516114. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/114/32/8481>.

XU, J. *et al.* Chemical composition, sources and processes of urban aerosols during summertime in northwest China: Insights from high-resolution aerosol mass spectrometry. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 14, p. 12593-12611, 01 dez 2014. DOI: 10.5194/acp-14-12593-2014. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/14/12593/2014/>.

XU, L. *et al.* Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States. **Proceeding of the National Academic of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 112, p. 37-42, 06 jan 2015. DOI: 10.1073/pnas.1417609112. Disponível em: <https://www.pnas.org/content/112/1/37>.

ZHANG, Q. *et al.* Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. **Geophysical Research Letters**, Washington, v. 34, n. L13801, p. 1-6, 2007. DOI: 10.1029/2007GL029979. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2007GL029979>.

ZHANG, Q. *et al.* Insights into the chemistry of new particle formation and growth events in Pittsburgh based on Aerosol Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 38, p. 4797-4809, 10 ago 2004. DOI: 10.1021/es035417u. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es035417u>.

ZHANG, Q. *et al.* Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Katlenburg-Lindau, v. 5, p. 3289-3311, 14 dez 2005a. DOI: 10.5194/acp-5-3289-2005. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/5/3289/2005/>.

ZHANG, Q. *et al.* Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on Aerosol Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 39, p. 4938-4952, 27 maio 2005b. DOI: 10.1021/es048568l. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es048568l>.

ZHANG, Q. *et al.* Time and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh - Implications for aerosol sources and processes. **Journal Geophysical Research**, Richmond, v. 110, n. D07S09, 25 jan 2005c. DOI: 10.1029/2004JD004649. Disponível em: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2004JD004649>.

ZHANG, Q. *et al.* Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Heidelberg, v. 401, p. 3045–3067, 05 out 2011. DOI: 10.1007/s00216-011-5355-y. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs00216-011-5355-y>.

ZHANG Y. *et al.* Source apportionment of primary and secondary organic aerosols using positive matrix factorization (PMF) of molecular markers. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, p. 5567-5574, nov 2009. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.047. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1352231009001666>.

ZHANG, Y. *et al.* Joint impacts of acidity and viscosity on the formation of secondary organic aerosol from isoprene epoxydiols (IEPOX) in phase separated particles. **ACS Earth and Space Chemistry**, Washington, v. 3, n. 12, p. 2646-2658, 31 out 2019. DOI: 10.1021/acsearthspacechem.9b00209. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsearthspacechem.9b00209>.