

BRUNO TREVIZAN FRANZIN

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS URBANOS  
DO INTERIOR DO ESTADO DE SÃO PAULO: NOROESTE E CENTRO

Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Química

Orientador: Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni

Coorientadoras: Dra. Cristina Maria Roque Ramiro  
de Oliveira

Profa. Dra. Mary Rosa Rodrigues de  
Marchi

ARARAQUARA

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

F837c Franzin, Bruno Trevizan  
Caracterização físico-química de aerossóis atmosféricos urbanos do interior do Estado de São Paulo: Noroeste e Centro / Bruno Trevizan Franzin. – Araraquara : [s.n.], 2019  
208 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Fernando Luis Fertoni  
Coorientador: Cristina Maria Roque Ramiro de Oliveira  
Coorientador: Mary Rosa Rodrigues de Marchi

1. Aerossóis atmosféricos. 2. Fluorescência de raio X.  
3. Análise gravimétrica. 4. Microscopia eletrônica de varredura.  
5. Ar - Poluição. I. Título.

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA TESE: "CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS URBANOS DO INTERIOR DO ESTADO DE SÃO PAULO: NOROESTE E CENTRO"

**AUTOR: BRUNO TREVIZAN FRANZIN**

**ORIENTADOR: FERNANDO LUIS FERTONANI**

**COORIENTADORA: MARY ROSA RODRIGUES DE MARCHI**

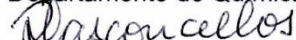
**COORIENTADORA: CRISTINA MARIA ROQUE RAMIRO DE OLIVEIRA**

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. CRISTINA MARIA ROQUE RAMIRO DE OLIVEIRA

Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências - Universidade de Lisboa - Lisboa - Portugal



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. PÉROLA DE CASTRO VASCONCELOS

Departamento de Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIA ANGÉLICA MARTINS COSTA

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

  
Prof. Dr. MARIO HENRIQUE GONZALEZ

Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto

  
Prof. Dr. PAULO AFONSO DE ANDRÉ

Departamento de Patologia / Faculdade de Medicina - USP - São Paulo

Araraquara, 29 de novembro de 2019

## DADOS CURRICULARES – 2015-2019

### 1) Formação

Ano	Título ou atividade	Instituição
2012	Graduação – Química Ambiental	UNESP – Ibilce, São José do Rio Preto - Brasil
2015	Mestrado em Química	UNESP – Ibilce, São José do Rio Preto - Brasil
2015-Atual	Doutorado em Química	UNESP – Instituto de Química – Araraquara – Brasil

### 2) Histórico profissional.

#### ACADÊMICO

#### **1. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil *Instituto de Química, IQ – Campus Araraquara***

- (2015-2019): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Discente – Pós-graduação (doutorado), Carga horária: 40

#### ***Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, IBILCE - Campus São José do Rio Preto***

- (2018-2018): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Estagiário em Docência Supervisionado (Bolsista Didático), Carga horária: 8. Disciplinas ministradas: Química Analítica Qualitativa Experimental.
- (2013-2015): Vínculo: Outro, Enquadramento Funcional: Discente – Pós-graduação (mestrado), Carga horária: 40
- (2011 – 2012): Vínculo: Outro (especifique), Enquadramento Funcional: Discente - Iniciação Científica, Carga horária: 20

#### **2. Universidade de Lisboa, UL, Portugal**

- (2019 – 2019) Vínculo: Estagiário - Doutorado, Enquadramento Funcional: Estagiário - Doutorado, Carga horária: 480
- (2017 – 2017) Vínculo: Estagiário - Doutorado, Enquadramento Funcional: Estagiário - Doutorado, Carga horária: 160
- (2015 - 2015) Vínculo: Estágio de aperfeiçoamento, Enquadramento Funcional: Estagiário - Mestrando, Carga horária: 320

#### **3. Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria, ABRATEC, Brasil**

- (2014 – 2018): Vínculo: Conselheiro, Enquadramento Funcional: Membro Conselho Diretor – Representante Instituição de Ensino e Pesquisa, Carga horária: 1
- (2018 – 2022): Vínculo: Conselheiro, Enquadramento Funcional: Conselheiro – Representante Instituição de Ensino e Pesquisa, Carga horária: 1

#### **4. Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, Brasil**

- (2015 – 2019): Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista Pós-Graduação - Doutorado, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.
- (2013 – 2015): Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista Pós-Graduação - Mestrado, Carga horária: 40, Regime: Dedicção exclusiva.

#### **5. Associação de Ex-alunos dos Cursos de Graduação em Química e Pós-graduação em Química – AEAQA**

- (2013-2014): Vínculo: outro. Enquadramento Funcional: Vice-presidente, Carga horária: 1

#### **6. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, Brasil**

- (2011 – 2013): Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista Iniciação Científica - PIBIC, Carga horária: 20, Regime: Dedicção exclusiva. Bolsa ID: 21137 (2012); 19291(2011). Período: Fevereiro/2011 a Janeiro/2013

#### **7. Centro Acadêmico Laerte Miola – CAQUA**

- (2010-2011): Vínculo: outro. Enquadramento Funcional: Direção financeira, Carga horária: 1

#### **8. Fórum Internacional de Metrologia e Examinologia em Química - ForMEQ**

- (2019 – Atual): Vínculo: Membro, Enquadramento Funcional: Coordenador Comissão Organizadora eventos, Carga horária: 1

#### **Projetos de Pesquisa**

- (2015-Atual): CARACTERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS URBANOS E MARINHOS E CORRELAÇÃO DO IMPACTO NA SAÚDE PÚBLICA: EIXO SÃO VICENTE - CUBATÃO - S. J. RIO PRETO. Alunos envolvidos: Especialização: (1) / Doutorado acadêmico: (1) / Pesquisadores (6). Financiador: CAPES, PROPG.
- (2013-2015): Projeto de Pesquisa: Investigação dos Sistemas Microestruturados, Compósitos argila-8-hidroxiquinolina, na Remediação da Matriz Água para a Remoção de Íons de Metais Tóxicos. Alunos envolvidos: Graduação: (2) / Especialização: (1) / Mestrado acadêmico: (2). Financiador: CAPES.
- (2013 – Atual): Projeto de Pesquisa: Estudo Eletroquímico do Sistema Microestruturado Montmorilonita-8-hidroxiquinolina na presença de Íons Cu(II), Pb(II) e Fe(III). Alunos envolvidos: Graduação: (2) / Especialização: (1) / Mestrado acadêmico: (2).
- (2011 – Atual): Projeto de Pesquisa: Estudo Fotoquímico e Termoanalítico do Sistema Argilomineral -8-Hidroxiquinolina com Íons de Metais Pesados. Alunos envolvidos:

Graduação: (2) / Especialização: (1) / Mestrado acadêmico: (2). Financiador: CNPq – Bolsa.

### **CORPORATIVO**

#### **SPR Consultoria Metrológica - ME**

- (2019-Atual): Vínculo: Co-fundador: Enquadramento funcional: Consultor. Carga horária: 40 h.

#### **Aguapé Soluções Ambientais LTDA – Pirassununga, SP**

- (2014-2014): Vínculo: Estágio. Enquadramento Funcional: Estágio no Sistema de Gestão da Qualidade, Carga horária: 160.

#### **Tecnik's do Brasil Equipamentos Hospitalares e Laboratoriais Eireli - ME**

- (2018-2018): Vínculo: palestrante: Enquadramento funcional: professor participante do curso de aperfeiçoamento “Gestão da Qualidade em Laboratórios Clínicos”, tópico Metrologia e Qualidade: A importância nos processos de medição. Carga horária: 4h.

### **ESTÁGIO NO EXTERIOR**

- (2019): Estágio Sanduíche<sup>1</sup> no Grupo de Química Eletroanalítica e Ambiental, do Depto. de Química e Bioquímica, Fac. de Ciências, Univ. de Lisboa, Lisboa – Portugal (período: 04/maio a 30/junho). Tema: Caracterização da fração hidrossolúvel de aerossóis atmosféricos urbanos das cidades de São José do Rio Preto e Araraquara (projeto doutorado). Tutela: Profa. Dra. Cristina M. R. R. Oliveira
- (2017): Estágio no Grupo de Química Eletroanalítica e Ambiental, do Depto. de Química e Bioquímica, Fac. de Ciências, Univ. de Lisboa, Lisboa – Portugal (período: 06/julho a 06/agosto). Tema: Caracterização físico-química de aerossóis atmosféricos urbanos (projeto doutorado). Tutela: Profa. Dra. Cristina M. R. R. Oliveira, Profa. Dra. Maria Filomena G. F. C. Camões;
- (2015): Estágio<sup>2</sup> no Grupo de Química Eletroanalítica e Ambiental, do Depto. de Química e Bioquímica, Fac. de Ciências, Univ. de Lisboa, Lisboa – Portugal (período: 14/março a 01 de maio). Tema: Coleta e Caracterização de Aerossóis atmosféricos por cromatografia iônica. Tutela: Profa. Dra. Cristina M. R. R. Oliveira, Profa. Dra. Maria Filomena G. F. C. Camões.

<sup>1</sup> Recebimento de recurso via Projeto: Caracterização de aerossóis urbanos e marinhos no estado de São Paulo e correlação do seu impacto na saúde pública, contemplado no Edital 12/2017-PROPG, Convênio nº 817737/2015

<sup>2</sup> Recebimento de recurso via PROPG UNESP Ofício N. 35/2015 para realização de Estágio na Universidade de Lisboa, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica no Tema: Coleta de Aerossóis Atmosférico Urbanos e Análise por Cromatografia Iônica. Período: março a maio de 2015 , Lisboa, Portugal.

### 3) Trabalhos publicados e/ou submetidos a periódicos indexados:

#### Publicados

- 1) Franzin, B.T.; Hojo, O.; Pastre, I. Ap.; Marchi, M. R. R.; Oliveira, C.M.R.R.; Fertonani, F.L. CHARACTERIZATION OF ATMOSPHERIC AEROSOL (PM<sub>10</sub> AND PM<sub>2.5</sub>) FROM A MEDIUM SIZED CITY IN SÃO PAULO STATE, BRAZIL. *Journal Environmental Sciences*, 2019. doi: 10.1016/j.jes.2019.09.014
- 2) FRANZIN B.T.; LUPI C.P.; MARTINS L.A.; GUIZELLINI F.C., SANTOS C.C.M.; PASTRE I.A.; FERTONANI F.L. Thermal and electrochemical study of Fe(III) organophilic montmorillonite. *Journal Thermal Analyses Calorimetric*, 2018. Total de citações: 1. doi: 10.1007/s10973-017-6327-z.
- 3) FONTANARI G. G.; KOBELNIK M., MARQUES M. R.; ARÊAS, J. A. G.; FRANZIN, B. T., PASTRE, I. AP., FERTONANI, F. L. THERMAL AND KINETIC STUDIES OF WHITE LUPIN (*Lupinus albus*) OIL, *Journal Thermal Analyses Calorimetric*, 2018. Total de citações: 2. doi: 10.1007/s10973-017-6468-0
- 4) LUPI C. P.; FRANZIN, B. T.; PEREIRA, P. R. P.; DAMACENO, A. J.; DADAMOS, T. R. L.; SANTOS, C. C. M.; PASTRE, I. AP.; FERTONANI, F. L. Thermal and electrochemical studies of Cu(II) 8-hydroxyquinoline organophilic Montmorillonite. *Journal Thermal Analyses Calorimetric* 2018. doi: 10.1007/s10973-017-6577-9
- 5) FRANZIN, B. T.; BINHARDI, B. D. R. ; ALVES, S. A. ; SANTOS, C. C. M. ; FERTONANI, F. L. ; PASTRE, I. A. Compósito Nanoestruturado Argila-8-Hidroxiquinolina: Remoção de Íons Hg(II) Presentes em Água. 2º Congresso Internacional RESAG 2015, v. 2, p. 01-06, 2015.
- 6) NUNES, R. E. ; SERTORI, R. V. ; Damaceno, A. J. ; FRANZIN, B. T. ; HOJO, O. ; FERTONANI, F. L. ; PASTRE, I. A. . REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMÁTICOS PRESENTES EM ÁGUAS. 2º Congresso Internacional RESAG 2015, v. 2, p. 01-06, 2015.

#### Submetido

- 1) BRUNO T. FRANZIN, OSSAMU HOJO, MAICON R. FERREIRA, MARIA C. FORTI, CARLOS D. MENEGHETTI, MARY R. R. MARCHI, CRISTINA M. OLIVEIRA, FERNANDO L. FERTONANI. Construction of an active atmospheric sampler, low-cost and reliable for application in environmental education. *Journal of Chemical Education*, Manuscript ID: ed-2019-00556s. *Encontra-se em fase de revisão*.

### 4) Capítulos de livros publicados

1. FRANZIN, B. T.; KOBELNIK, M.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Anais de VIII CBRATEC e III PAN. In: Bruno Trevizan Franzin; Marcelo Kobelnik; Fernando Luis Fertonani; Iêda Aparecida Pastre; Filipe Corrêa Guizellini; Airton Juliano Damaceno; Bruno Della Rovere Binhardi. (Org.). ARGILAS MODIFICADAS: ESTUDO TÉRMICO E ESPECTROFOTOMÉTRICO. 1ed.São Paulo - SP: ABRATEC, 2012, v. 8, p. 01-05.

2. BINHARDI, B. D. R.; FRANZIN, B. T.; GUIZELLINI, F. C.; FERTONANI, F. L.; PASTRE, I. A. Anais de VIII CBRATEC e III PAN. In: Bruno Trevizan Franzin; Marcelo Kobelnik; Fernando Luis Fertonani; Iêda Aparecida Pastre; Filipe Corrêa Guizellini; Airton Juliano Damaceno; Bruno Della Rovere Binhardi. (Org.). INVESTIGAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROFOTOMÉTRICA DO SISTEMA ESTRUTURADO ARGILA-8-HIDROXIQUINOLINA-Hg(II). 1ed.São Paulo - SP: ABRATEC, 2012, v. 8, p. 10-15.

## **5) Traduções Técnicas**

1. Tradução do Guia Eurachem – CITAC: “Utilização de informação da incerteza na avaliação de conformidade (Edição Portuguesa - Primeira edição 2019, ISBN - 978-989-8928-28-3).

Disponível em:

[https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Interpretation\\_with\\_expanded\\_uncertainty\\_2007\\_PT.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/Interpretation_with_expanded_uncertainty_2007_PT.pdf)

## **6) Participação em eventos científicos:**

1. 17th International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2019), realizado no período de 16 a 20 de junho de 2019, na cidade de Tessalônica, Grécia
2. CQE Days – Spring Meeting 2019, período de 30 a 31 de maio de 2019, no Salão Nobre da Academia das Ciências de Lisboa, Lisboa - Portugal.
3. 15º Congresso de Qualidade em Metrologia - Enqualab e 1º Seminário de Metrologia Legal. São Paulo. SP, outubro 2018. (Congresso).
4. 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 16 a 19 de setembro de 2018, Caldas Novas, GO, Brasil. (Congresso).
5. II Workshop Internacional “Validação de Métodos ISO IEC 17025:2017), no Instituto Biológico – São Paulo, SP, 22 de janeiro de 2018.
6. III Congresso Internacional RESAG, UFMG, CDTN, Belo Horizonte, 13 a 15 de setembro de 2017;
7. 12th SETAC Latin America Biennial Meeting (Society of Environmental Toxicology and Chemistry), 07 a 10 de setembro de 2017, Santos, SP.
8. Workshop de Análise Térmica, realizado no dia 12 de abril de 2017, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto, SP
9. I Workshop Internacional “Estimativa de incerteza visando validação de métodos analíticos”, no dia 19 de outubro de 2016, no Instituto Biológico – São Paulo, SP
10. X Congresso Brasileiro e IV Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria (X CBRATEC e IV CPANATEC), no período de 17 a 20 de abril de 2016, no Hotel Braston São Paulo – São Paulo, SP
11. I Workshop de Análise Térmica: Fundamentos e Aplicações UNIARA/ABRATEC, Araraquara, SP, 04 de março de 2016. (Simpósio).

Apresentação de trabalhos em eventos - relacionados a tese de doutoramento – demais trabalhos vide currículo Lattes (link item 15)



1. Aerossóis Atmosféricos Urbanos: Importância e Impactos, palestra ministrada durante o V Workshop Integrado da Graduação e Pós-Graduação em Química: “Química Ambiental Aplicações e desafios”, no dia de 17 de setembro de 2019, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto. Carga Horária: 1h.
2. Construção e Validação de um Amostrador Tipo Gent, de Baixo-custo, para Caracterização de Aerossol Atmosférico Urbano, modalidade pôster, durante o XXVI Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, SPQ, no período de 24 a 26 de julho de 2019, na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
3. Chemical and Morpho-Structural Characterization of Atmospheric Aerosol from a City of São Paulo State, Brazil, modalidade pôster, durante o 17th International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2019), realizado no período de 16 a 20 de junho de 2019, na cidade de Tessalônica, Grécia.
4. Low Cost Gent Type Sampler Constructed for Urban Atmospheric Aerosol Sampling modalidade pôster, durante o 17th International Conference on Chemistry and the Environment (ICCE 2019), realizado no período de 16 a 20 de junho de 2019, na cidade de Tessalônica, Grécia.
5. Characterization of atmospheric aerosol of a médium size city in Brazil, modalidade pôster durante o CQE Days – Spring Meeting 2019, período de 30 a 31 de maio de 2019, no Salão Nobre da Academia das Ciências de Lisboa, Lisboa, Portugal.
6. Caracterização de aerossóis atmosféricos (MP10 e MP2,5) urbanos da cidade de São José do Rio Preto-SP, apresentado na modalidade pôster, durante o 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, realizado de 16 a 19 de setembro de 2018 no Centro de Eventos e Convenções do DiRoma em Caldas Novas/GO.

## 7) **Produção Técnica**

### Entrevistas - Programa de rádio ou TV/Entrevista

1. Qualidade do Ar do Interior Paulista Causa Desconforto. Tv Band Paulista, 09 de outubro de 2019. Disponível em: [https://www.youtube.com/watch?v=fYJa8I4DvrE&list=PLT96DfKWP3JQ6PI5L173e nanN\\_PkRCCjl&index=7](https://www.youtube.com/watch?v=fYJa8I4DvrE&list=PLT96DfKWP3JQ6PI5L173e nanN_PkRCCjl&index=7)
2. Estudo da Unesp aponta 12 poluentes no ar rio-pretense. Diário da Região, Matéria impressa. 02 de outubro de 2019. Disponível em: [https://www.diariodaregiao.com.br/\\_conteudo/2019/10/cidades/rio\\_preto/1167834-estudo-da-unesp-aponta-12-poluentes-no-ar-rio-pretense.html](https://www.diariodaregiao.com.br/_conteudo/2019/10/cidades/rio_preto/1167834-estudo-da-unesp-aponta-12-poluentes-no-ar-rio-pretense.html)
3. Estudo da Unesp mostra que ar de Rio Preto é altamente poluente, 26 de setembro 2019. Tv Record. Disponível em: <https://www.recordtvriopreto.com.br/noticia/39595/estudo-unesp-mostra-que-ar-rio-preto-altamente-poluente.html>
4. Qualidade do ar é considerada ruim na região de Rio Pret. 01 de Agosto 2018. Tv Tem, Afiliada Rede Globo. Disponível em: <https://globoplay.globo.com/v/6915025/>

### Assessoria e Consultoria

1. Franzin, B. T., Dadamos, T.R.L., Guizellini, F.C., Damaceno, A. J. Consultoria sistema de gestão da Qualidade para laboratório de Calibração, ISO 17025 - Tecnik's do Brasil Equipamentos Hospitalares e Laboratoriais Eireli - ME
2. Franzin, B. T.; Damaceno, A. J. ; Ferttonani, F. L. . Consultoria - ISO 17025 - Aguapé Soluções Ambientais - Ltda. 2014.

### **8) Participação em Bancas**

1. Participação em Comissão Examinadora de Defesa de Monografia de Conclusão de Curso de Ígor Andrioli Satin, trabalho intitulado: “Análise da fotodegradação do corante azul de metileno com argila modificada e TiO<sub>2</sub>”, na data de 07 de março de 2019.
2. Participação em Comissão Examinadora de Defesa de Monografia de Conclusão de Curso de João Mateus Cassiano de Assis, trabalho intitulado: “Recuperação de Resinas polifuncionais para purificação de água: estudos adsorptivos com Azul de Metileno e Alaranjado de Metila”, na data de 01 de março de 2019.
3. Participação em Comissão Examinadora de Defesa de Monografia de Conclusão de Curso de Rodolfo O. Rincão, trabalho intitulado: “Degradação Química do Organofosforado paraoxona”, na data de 17 de fevereiro de 2017.
4. Participação em Comissão Examinadora de Defesa de Monografia de Conclusão de Curso de Tarcísio Micheli Perfecto, trabalho intitulado: Síntese Hidrotérmica assistida por micro-ondas em única etapa de compósitos de trióxido de tungstênio e óxido de grafeno reduzido para detecção de acetona”, na data de 26 de novembro de 2015.

### **9) Atividades Didáticas**

#### Estágio supervisionado em docência - Bolsista Didático

1. O discente ministrou aulas como bolsista didático na disciplina Química Analítica Qualitativa Experimental, Turma 1 e 2, no curso de Graduação em Química, com habilitação em Química Ambiental, modalidade Bacharelado e Licenciatura no Departamento de Química e Ciências Ambientas – DQCA, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE / UNESP, Campus São José do Rio Preto, 1º semestre de 2018.

#### Extensão

1. Ministrou aula no tema Cálculo de Incerteza em Análise Química, teoria e prática na atividade de extensão intitulada: Metrologia em Química e Qualidade na UFSCar, Dpto. de Ciências da Natureza Matemática e Educação, Campus Araras, na data de 07 de novembro de 2017.

#### Estágio docência

1. cursou no 1º semestre/ 2017 a disciplina Estágio docência II, desenvolvendo atividades na disciplina Química Analítica Qualitativa Experimental, Turma 2 (1825SQ2), no curso de Graduação em Química, com habilitação em Química

Ambiental, modalidade Bacharelado e Licenciatura no Departamento de Química e Ciências Ambientais – DQCA, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – IBILCE / UNESP, Campus São José do Rio Preto, sob a supervisão do Prof. Dr. Fernando Luis Fertoni, docente da Disciplina.

#### Palestras e Minicursos Ministrados

1. “Aerossóis Atmosféricos Urbanos: Importância e Impactos”, durante o V Workshop Integrado da Graduação e Pós-Graduação em Química: “Química Ambiental Aplicações e desafios”, no dia de 17 de setembro de 2019, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto. Carga Horária: 1h.
2. Minicurso: “CURRÍCULO LATTES”, durante o Ciclo de Palestras para Graduandos em Química, realizado pelo Grupo PET Química Ambiental, nos dias de 09 e 16 de março de 2019, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto. Carga Horária: 4h.
3. “CURRÍCULO LATTES: importância, preenchimento e atualização”, durante o Ciclo de Palestras para Graduandos em Química, realizado pelo Grupo PET Química Ambiental, no dia de 12 de março de 2018, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto. Carga Horária: 2h.
4. “O discente e o planejamento acadêmico”, durante o Ciclo de Palestras para Graduandos em Química, realizado pelo Grupo PET Química Ambiental, no dia de 10 de abril de 2017, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto. Carga Horária: 1h.

#### Participação em disciplinas – Graduação e Pós-Graduação

1. Palestra ministrada na Disciplina de Seminários Gerais, no Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto, assunto: “Aerossóis Atmosféricos Urbanos: Importância e Impactos”, no dia 12 de abril de 2019, carga horária: 2h.
2. Aula ministrada no curso de graduação em Pedagogia Noturno, Disciplina: Conteúdo e Metodologia do ensino de ciências Naturais, assunto: “Aerossóis atmosféricos urbanos”, carga horária: 2h, no dia 08 de agosto de 2018.
3. Aula ministrada na disciplina: “Metrologia em Química: Validação de Método Analítico e Cálculo da Incerteza no Contexto da Qualidade (ABNT-NBR-ISO GUIA/IEC 17025)” do Programa de Pós-Graduação em Química, Ibilce, Unesp São José do Rio Preto, SP, intitulada: “Introdução ao cálculo de incerteza da medição”, com carga horária de 4h, no dia 13 de junho de 2018.
4. Aula ministrada na disciplina: “Metrologia em Química e Qualidade” do Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química - IQ, Unesp Araraquara, intitulada: “Introdução ao cálculo de incerteza”, com carga horária de 4h, no dia 07 de dezembro de 2017,

### Desenvolvimento de material didático ou instrucional

1. Fertoni, F. L. ; Matos, J. R. ; Franzin, B. T.; Damaceno, A. J. ; Guizzellini, F. C. ; Torquato, L. D. ; Batista, G. F. ; Ferreira, P. S. . Apostila Química Analítica Qualitativa Experimental. 2016. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Material Didático Experimental).
2. Franzin, B. T.; Matos, J. R. ; Fertoni, F. L.; Cerqueira, T. S. . Roteiro/Apostila Química Analítica Qualitativa Experimental. 2017. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Desenvolvimento de Material Didático ou instrucional).
3. Fertoni, F. L. ; Matos, J. R. ; Franzin, B. T. ; Damaceno, A. J. ; Torquato, L. D. ; Batista, G. F. ; Ferreira, P. S. Apostila de Química Analítica Qualitativa Experimental. 2014. (Desenvolvimento de material didático ou instrucional - Material Didático Experimental).

## **10) Formação Complementar**

### Internacional

1. Participação no curso denominado “*International Summer School, Analytical Science, Metrology and Accreditation*” ocorrido no período de 09 a 22 de julho de 2017, na cidade de Druskininkai, Lituânia.  
**Obs.:** a viabilização da participação neste curso, no que tange a indicação, aliado a recursos financeiros (inscrição, alimentação, hospedagem e voo internos UE), foi possível graças ao desenvolvimento do projeto de pesquisa em colaboração a equipe Portuguesa, da Univ. de Lisboa, a qual compõe o consórcio de Universidades Europeias denominado (*Measurement Science in Chemistry - MSC*). (<http://www.msc-euromaster.eu/webapp/website/website.html?id=252&pageId=63>)
2. Cursos na modalidade *Massive Online Open Course* (MOOC), oferecidos pela Universidade de Tartu, Estônia intitulados:
  - a. “Estimation of Measurement Uncertainty in Chemical Analysis”,. Carga horária: 26 h, equivalente a 1 ECTS (*European Credit Transfer System*) – Pré-requisito para o curso apresentado no item a 1.
  - b. “LC-MS Method Validation” Carga horária: 52 h, equivalente a 2 ECTS.
3. Curso curta duração: “Estratégias químico-analíticas em estudos ambientais e ecotoxicológicos”, carga horária: 4h, durante o *SETAC Latin America 12th Biennial Meeting*, período de 07 a 10 de setembro de 2017, Santos, SP, Brasil.

### Nacional

1. Curso de curta duração: “Materiais de Referência: Questões Atuais e Tendências”. Carga horária: 4h. 19º ENQA - Encontro Nacional de Química Analítica e o 7º CIAQA - Congresso Iberoamericano de Química Analítica, 16 a 19 de setembro de 2018, Caldas Novas, GO, Brasil.

## **11) Coorientação Iniciação científica – Supervisão Científica**

1. (2019-atual) Thomas Amaral de Brito (*Coorientação*). Estudo do comportamento eletroquímico do composto montmorilonita-8-hidroxiquinolina na determinação de íons metálicos potencialmente tóxicos em águas. Início: 2019. Iniciação científica (Graduando em Bacharelado em Química) - Instituto

- de Biociências Letras e Ciências Exatas, IBILCE, UNESP, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). Processo: 2018/19921-2.
- (2018-atual) Gabriel Mussolini de Moraes. (*Coorientação*). Caracterização eletroquímica do compósito montmorilonita-8-hidroxiquinolina na determinação de Pb(II) e Ni(II) em águas. Início: 2018. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – bolsista PIBIC/CNPq - ID nº 53646.
  - (2018-2018) Lorena Dias Azevedo Chufalo (*Coorientação*). Adsorção de corantes em argilas modificadas. 2018. Iniciação Científica. (Graduando em Bacharelado em Química) - Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, IBILCE, UNESP. Orientador: Bruno Trevizan Franzin.
  - (2017-2018) Thomas Amaral Brito. (*Coorientação*). Estudo Fotoquímico e Termoanalítico do Sistema Argilomineral-8-Hidroxiquinolina com Íons de Metais Pesados. Início: 2017. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – bolsista PIBIC/CNPq - ID nº 38620.
  - (2015-2017) Stephane de Almeida Alvez. (*Coorientação*) Estudo Fotoquímico e Termoanalítico do Sistema Argilomineral-8-Hidroxiquinolina com Íons de Metais Pesados. Início: 2015. Iniciação científica (Graduando em Química) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – bolsista PIBIC - ID nº 29823.
  - (2013-2015) Cecília de Almeida Zito. (*Coorientação*) Estudo fotoquímico e termoanalítico do sistema argilomineral -8-hidroxiquinolina com íons de metais pesados. Início: 2013. Iniciação Científica. (Graduando em Química Ambiental) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Coorientador: Bruno Trevizan Franzin

## **12) Comissão Organizadora Eventos**

- I Encontro de Metrologia e Examinologia em Química – IEMEQ – 25 a 27 de outubro de 2020, Função: Co-coordenador da Comissão Organizadora Brasileira.
- XI Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria – XI CBRATEC\*, 22 a 24 de abril de 2018, Hotel Grand Mercure Rio de Janeiro Copacabana, Rio de Janeiro, RJ;
- II Workshop: Metrologia em Química e Qualidade, realizado no dia 20 de setembro de 2017, no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto.
- Workshop de Análise Térmica, realizado no Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – UNESP, Campus de São José do Rio Preto, no dia 12 de abril de 2017.

5. Participação nas Comissões Organizadora e Científicas Especial Prêmio Fundadores da Abratec e Prêmio Ivo Giolito do X Congresso Brasileiro e IV Pan-americano de Análise Térmica e Calorimetria (X CBRATEC e IV CPANATEC\*\*), realizado no período de 17 a 20 de abril de 2016, no Hotel Braston São Paulo – São Paulo, SP

**Obs.** Participação ativa na captação de recursos, atuando em colaboração na elaboração dos projetos e submissão dos pedidos auxílio organização (eventos científicos):

\*XI CBRATEC: FAPESP (Processo 2018/01689-6)

\*\*X CBRATEC: FAPESP (Processo 2016/01176-3) e CAPES (Edital PAEP 2012 - Auxílio nº 620819)

### **13) Participação em Associações Científicas**

1. (2018-Atual) Fórum de Metrologia e Examinologia em Química – ForMEQ. Enquadramento Funcional: Membro e co-coordenador da comissão de eventos.
2. (2014 – atual) Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria – ABRATEC, Brasil – Enquadramento Funcional: Membro Conselho Diretor – Representante Instituição de Ensino e Pesquisa.

### **14) Membro de comitê de assessoramento**

1. (2014 – 2018) Agência de fomento: Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria
2. (2018-2018): 30º Congresso Iniciação Científica UNESP – CIC, UNESP Araraquara: Avaliador área de extas
3. (2017-2017): XIV Semana de Química e I Congresso de Química do Noroeste Paulista, Ibilce UNESP São José do Rio Preto. Avaliador de trabalhos, 16 de maio de 2017.

### **15) Indicadores quantitativos.**

1. Publicações em Periódicos com Seletiva Política Editorial: 4 (base SCOPUS)
2. Traduções: 1
3. Capítulos de Livros: 2
4. Trabalhos publicados em anais de eventos: 56
5. Apresentações de trabalhos: 26
6. Participação em eventos: 32
7. Participação em bancas examinadoras: 5
8. Organização de eventos: 14
9. Coorientações concluídas: 4
10. Link para a página MyResearcherID (ISI):  
<http://www.researcherid.com/rid/P-5177-2016>
11. Link para o Lattes: <http://lattes.cnpq.br/4388227519719107>

Dedico este trabalho a meu Pai, Pedro e minha Mãe, Sueli, por todo o apoio, compreensão, preocupação e paciência ao longo dessa jornada, a toda a família, aos meus amigos e a toda a equipe, que sempre me apoiaram e contribuíram sem medir esforços para que pudesse desenvolvê-lo.

## AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço imensamente aos meus Pais, Pedro e Sueli, por todo o apoio, preocupação, compreensão, cuidado e carinho, desde sempre, mas principalmente ao longo desta jornada, os quais pelo apoio incondicional, possibilitaram-me superar os momentos decisivos e de preocupações, que aconteceram nesses mais de quatro anos e ao longo de toda a vida. Afinal Pai e Mãe acaba fazendo o doutorado junto, visto que meu Pai participou na instalação do amostrador na primeira campanha e minha Mãe da correção do português.

Agradeço a toda a minha família, começando pelas avós: Alice, por todas as orações e velas acendidas em cada uma das viagens, a Nita pelo apoio sempre; tias: Rose e Mara; tios: Paulo, Mauro, Marcio, Marcos, Dico, Nezinho; primos: Mateus, Henrique, André, Ana e todos familiares e amigos pelo incentivo e apoio.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Fertoni, que tem este papel desde a iniciação científica iniciada em 2011. Neste final de ano, completará, 9 anos de trabalho em equipe, da convivência orientador-orientado, que ao longo do tempo se construiu uma forte amizade. Agradeço pelas inúmeras “frias” que o orientador acaba por nos colocar, graça a ele e as estas, tivemos oportunidades ímpares, tanto do ponto de vista profissional, quanto pessoal. Foram inúmeros eventos participados e organizados, aquelas aulas que inesperadamente assumimos, devido a alguma reunião ou compromissos não programados da universidade, porém que no fim, nos faz crescer, ter autoconfiança e que nos faz dar nosso melhor. Agradeço acima de tudo pela confiança, por todas as oportunidades e portas abertas que de alguma forma por ele foram proporcionadas, desde o primeiro projeto de pesquisa e relatórios de IC, até as primeiras viagens e experiências internacionais.

Agradeço imensamente a Profa. Dra. Cristina Oliveira, uma de minhas coorientadora, por toda a orientação, atenção, paciência e preocupação. Agradeço por toda a receptividade, carinho e por não medir esforços nas vezes que estive em Lisboa, a primeira ainda no mestrado, posteriormente no *Summer School* e principalmente para esta última etapa analítica do doutorado, em 2019. Agradeço por ter “ralhado” comigo pela minha escrita “esquisita” aqui do nosso português do Brasil, que espero que tenha melhorado, pelo menos o uso dos artigos definidos e indefinidos. O desenvolvimento deste projeto foi possível, graças ao primeiro estágio na FCUL, sob a supervisão da Profa. Cristina, realizado ainda no mestrado em 2015, com outro propósito, que por questões técnicas acabou por ser realizado nesta área e que neste momento resulta esta tese.

Agradeço a Profa. Mary Rosa, que se tornou também minha coorientadora, por ter me



recebido de braços abertos, ter apoiado o projeto, sem medir esforços, desde a primeira vez que nos reunimos. Serei grato a ela por este apoio no período que pudemos conviver.

Agradeço ao Prof. Ricardo Silva, por todos os ensinamentos na área de metrologia em química e cálculo de incerteza, mas também por toda a confiança em mim depositada, pois a graças a seu esforço, foi possível a viabilização da minha participação no *10th Summer School*, em 2017. O Prof. Ricardo, hoje além de Professor o considero como um amigo. Agradeço pelos inúmeros cafés na FCUL, por compartilhar o açúcar e a colherinha, por todos os almoços e jantares, por todas as risadas que compartilhamos e por todos os passeios e locais fantásticos de Portugal que ele fez questão de nos levar e acompanhar, sendo o guia, recheando-os de história.

Não posso deixar de agradecer a Profa. Filomena Camões, pela oportunidade de ter convivido e aprendido muito com ela, desde química geral a analítica, história e metrologia química, uma vez que foi e é chefe da equipe da Profa. Cristina e Prof. Ricardo na FCUL. Agradeço também pela confiança, pelas vezes que aqui no Brasil estive e pudemos compartilhar atividades de trabalho e sociais.

Devo um agradecimento especial a Prof. Ossamu Hojo, por todos os ensinamentos, de metrologia, do setor empresarial, das lógicas de engenheiro, pelo olhar sempre atento as tendências do mercado e sempre preocupado com nossa formação e nosso futuro. Agradeço a ele, em particular, pelo apoio e confiança na fase inicial do projeto, pois possibilitou e facilitou todo o processo de construção do amostrador, nos colocando em contato com o Maicon, técnico especialista em usinagem, o qual também sou muito grato.

A Profa. Iêda Pastre, merece meu agradecimento e reconhecimento eterno por todo seu apoio, confiança e sabedoria, ao longo desse tempo que convivemos, desde a época de graduação, depois como coorientadora de IC e mestrado e agora como colaboradora neste projeto. Vale ressaltar seu esforço, garra e determinação na luta por todos alunos, pelo grupo PET, pelo departamento, pelo curso de graduação, pelo grupo de pesquisa e pela universidade pública, como um todo, a qual fez e faz sem medir esforços.

A todos meus amigos, em particular Airton, Filipe e Tony, por todo apoio, ajuda, colaboração e compreensão, uma vez que além de bons e grandes amigos, somos sócios na empresa SPR Consultoria Metrológica, uma startup que nasceu em 2015 e que vimos construindo tijolo a tijolo, ao longo deste período, em paralelo a todas as atividades do Doutorado, que graças a esta sólida relação de amizade foi possível superar os obstáculos e ter confiança suficiente para continuar e acreditar neste projeto.

Agradecimento especial ao meu Grande Amigo Airton, que desde 2009, na graduação, caminhamos juntos, trabalhando em parceria nos projetos de pesquisa, associações acadêmicas

e científicas, organizações de eventos (foram muitos). Agradeço o apoio, a amizade e a preocupação, por me ouvir e ensinar muitas vezes, pelos vários momentos de descontrações, inúmeras risadas e as muitas viagens, que nos possibilitou crescer e superarmos os desafios e ter força e confiança nos que estão por vir.

Ao Filipe, um agradecimento especial, por toda a amizade, companheirismo, força desde a graduação, também, e principalmente agora no doutorado, pois entramos na mesma turma, dividimos, além da casa em Araraquara, as cervejas, as risadas e claro muitos apertos e preocupações intrínseca a vida acadêmica e agora empresarial. Não posso deixar de mencionar toda a sua colaboração neste projeto, pois afinal só pudemos desenvolver toda a abordagem quimiométrica, graças a sua experiência, adquirida no mestrado e é claro a sua boa vontade.

Ao Tony que é amigo mais recente, mas que considero grande amigo, como citado. Tony chegou no nosso grupo de pesquisa, mais recentemente, em 2015 e logo passou a fazer parte da nossa roda de amigos e da nossa empresa. Agradeço aí por todo o aprendizado, pelas experiências vivenciadas, o famigerado e inesquecível *Summer School* na Lituânia em 2017, dado sua intensidade e oportunidade ímpar, o qual participamos juntos, as inúmeras viagens também e claro inúmeros “botecos” que fomos e ainda vamos, afinal isso faz parte da vida acadêmica, empresarial e pessoal.

As estadias em Lisboa, para os estágios, possibilitaram conhecer uma série de pessoas que acabam também por contribuir com o nosso desenvolvimento profissional e pessoal, são eles o Sr. Arquiteto Carlos e Zé Miguel, esposo e filho da Profa. Cristina, respectivamente, Alice Mosca, Profa. Estrela, Profa. Filomena Martins e seu esposo, Prof. Rubem, Prof. Manuel Matos, sua esposa Margarida, o Sr. Eng. Jorge Camões, esposo da Prof. Filomena, aos companheiros de laboratório: Bárbara, Ariely, Ana Rita e muitas outras pessoas, que conhecemos ao longo de um período no local.

Preciso agradecer aos alunos que confiaram em mim, os quais tive oportunidade de coorientar e aprender muito ao longo desse período de vida acadêmica, são eles: Cecília Zito, Maressa, Danielly, Stephane, Thomas, Bárbara, Natália, Ana Rita e Gabriel. Agradeço a todos os colegas de laboratórios de fotoquímica do Ibilce e de Análise Térmica do IQ: Gaúcho, Letícia, Vagner, Carla, Cristiane, Lucas (Juventino), Chico, Weverton, Sônia, Diógenes e muitos outros. A Profa. Cecília Cristina, por todos os ensinamentos e atenção.

Sou grato a Profa. Marisa Crespi e Prof. Clóvis Ribeiro, por terem me recebido de portas abertas e permitido o uso do laboratório de Análise Térmica do IQ. Agradecimento especial a Prof. Marisa, pelos ensinamentos e confiança depositada, ao longo do doutorado e de Abratec, o qual fomos do conselho administrativo.

Agradeço a todos os Prof. do Departamento de Química Analítica do IQ, os quais tiveram oportunidade de conviver e aprender e aos funcionários do Instituto, os quais tiveram oportunidade de conviver, que sempre estiveram prontos a nos atender, principalmente a equipe da Seção de PG, por todas as orientações e atendimentos.

Agradeço aos Prof. do Departamento de Química e Ciências Ambientais do IBILCE, meus professores da graduação, aos técnicos Claudinei, Eliane, Jucilene e Dani que sempre estão prontos e dispostos a nos atender. Ao Claudinei, especialmente, pois já trabalhamos juntos há tempos, na disciplina de Química Analítica Qualitativa Experimental, ainda quando estagiário docente e mais recentemente como bolsista didático responsável pela disciplina.

Agradeço a equipe do Parque Tecnológico de São José do Rio Preto pelo apoio e atenção dispensada a nossa empresa, SPR Consultoria Metrológica, desde 2018, no processo de pré-incubação e incubação. Agradecimento especial a nossa mentora, consultora e orientadora em gestão empresarial a Consuelo Braz, por toda atenção, apoio, ensinamentos e carinho nesse período de empresa incubada. Consuelo tornou-se a madrinha de nossa empresa e amiga. Agradeço o apoio e atenção do Willy de Goes e Matheus Guiduce neste período.

Agradeço todas as pessoas e profissionais que convivi e de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao Grupo Gaia da UFSCAR pela disponibilidade de uso do WD-XRF, na pessoa do Diego Babos, por toda sua atenção.

Agradeço ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, SP, na pessoa da Profa. Maria Cristina Forti e do técnico Carlos Daniel, pelo apoio primordial na fase de construção do amostrador Gent.

Agradeço ao Instituto Saúde e Sustentabilidade – ISS, na pessoa da Dra. Evangelina Vormittag, pela atenção dispensada durante nossos contatos e pelos trabalhos do Instituto que foram usados como referência para este projeto e esta tese.

Agradeço ao LME-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura e em especial ao Dr. Diego Tita do Departamento de Físico-Química IQ – Araraquara.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço pela bolsa concedida

Finalmente agradeço a Deus pela vida, saúde, Fé, perseverança, coragem, força e proteção ao longo dessa etapa e de toda a vida. Agradeço por ter tido essas oportunidades, que me possibilitaram crescer tanto do ponto de vista profissional quanto pessoal e espiritual.

“Aqueles que passam por nós não vão sós. Deixam um pouco de si e levam um pouco de nós.”

*Antoine de Saint-Exupéry – Autor de O Pequeno Príncipe*

## RESUMO

A poluição do ar causa efeitos deletérios à saúde humana, estando os aerossóis entre os agentes mais poluentes. Neste sentido, o presente estudo objetivou a caracterização físico-química do aerossol atmosférico urbano ( $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ) das cidades de São José do Rio Preto e de Araraquara, SP e a correlação, dos resultados obtidos com dados meteorológicos e gases precursores, por análise multivariada (PCA HCA), com trajetórias de massas de ar, para apontamento das possíveis fontes emissoras. Foram realizadas as caracterizações mássica, elementar (WD-XRF), dos hidrossolúveis e morfológica (MEV-FEG-EDS), do aerossol de Rio Preto e Araraquara, das amostras coletadas entre março e junho/2017 e novembro/2017 e outubro/2018, respectivamente. As médias de concentrações de partícula em Rio Preto e Araraquara foram,  $24 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $41 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $PM_{10}$ , e  $11 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $17 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $PM_{2,5}$ , respectivamente, todos acima dos padrões anuais da OMS. Em Rio Preto, as fontes naturais foram identificadas por elementos crostais (Mg, Na, K, Ca), incluindo argilominerais (Al, Si, Fe). As fontes antrópicas incluíram atividades agroindustriais (P e S), considerando a atividade canaveira, queima de biomassa (K, Cl, C e O) e intensa emissão veicular, principalmente de diesel (S, C e O), com *black carbon* como representativo. Na campanha de Araraquara os resultados da análise por MEV-FEG-EDS indicaram também a combinação de fontes naturais e antrópicas na composição do aerossol. Os elementos presentes englobaram Al, Si, F (argilominerías), Mg, Ca, Fe (ressuspensão do solo), além de elementos de origem antrópica com partículas orgânicas de processos de combustão (C, O), também *black carbon* e o Ti, na fração  $PM_{10-2,5}$ , associado a transporte de longa distância e Zn na  $PM_{2,5}$ , provavelmente oriundo de resíduos de pneus e freios de veículos. Fragmentos vegetais, grãos de polen, esporos e hifas de fungos, foram identificados nas amostras. Os resultados dos hidrossolúveis para ambas campanhas indicaram a presença de  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Mg^{2+}$  e  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $F^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $Br^-$ . Em Rio Preto os hidrossolúveis representaram em média 8,1% da massa de  $PM_{10-2,5}$  e 20,8% de  $PM_{2,5}$ , enquanto para Araraquara 10,2% e 17,2%, respectivamente. O sulfato foi dominante, com exceção da  $PM_{2,5}$  (Araraquara), onde nitrato representou 27,5% dos hidrossolúveis. Em Rio Preto o sulfato somou 34,7% e 65,5% no  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$ , respectivamente, e 41,8% no  $PM_{2,5}$  em Araraquara. Verificou-se nos locais a predominância de fontes minerais na fração grosseira ( $K^+$ ;  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ) e antrópicas na fração fina ( $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ), com combinação de fontes primárias e secundárias, locais e de longa distância. A estimativa da acidez dos aerossóis indicou que Rio Preto apresentou maior acidez, devido as elevadas concentrações de  $SO_4^{2-}$  e em Araraquara de  $NH_4^+$ . O conjunto de resultados obtidos, a partir da caracterização elementar e mássica, foram correlacionados individualmente, nas campanhas, por análise multivariada. Tais resultados, relacionadas com as trajetórias das massa de ar e com a caracterização morfológica, confirmaram a composição complexa do aerossol, permitindo sugerir as fontes dos principais elementos presentes no aerossol para os dois municípios.

**Palavras-chave:**  $PM_{10}$ ,  $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10-2,5}$ , WD-XRF, MEV-FEG-EDS, fração hidrossolúvel.

## ABSTRACT

Air pollution causes deleterious effects on human health, being the aerosols one of the most polluting agents. In this sense, the present study objectified the physicochemical characterization of the urban atmospheric aerosol (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) of the cities of São José do Rio Preto and Araraquara, both municipalities of São Paulo. The correlation of the results with meteorological data and precursor gases, obtained by multivariate analysis (PCA, HCA), and analyzed concomitantly with air mass trajectories, made it possible to point out the possible emission sources. The massic, elemental (WD-XRF), water-soluble, and morphological (SEM-FEG-EDS) characterizations were performed for aerosol samples of the Rio Preto and Araraquara collected between March to June/2017, and November/2017 to October/2018, respectively. The mean particle concentrations in Rio Preto and Araraquara were 24  $\mu\text{g m}^{-3}$  and 41  $\mu\text{g m}^{-3}$  for PM<sub>10</sub>, and 11  $\mu\text{g m}^{-3}$  and 17  $\mu\text{g m}^{-3}$ , for PM<sub>2.5</sub>, respectively, all above WHO annual standards. In Rio Preto, natural sources were identified by crustal elements (Mg, Na, K, Ca), including clay minerals (Al, Si, Fe). Anthropogenic sources included agroindustrial activities (P and S), considering sugarcane activity, biomass burning (K, Cl, C, and O) and intense vehicular emission, mainly diesel (S, C, and O), with black carbon as representative. In Araraquara, the results of the SEM-EDS analysis also indicated the combination of natural and anthropogenic sources in the composition of the aerosol. The elements Al, Si, and F (clay minerals), Mg, Ca, and Fe (soil resuspension), as well as elements of anthropogenic origin with combustion process organic particles (C, O), also identified as black carbon, and Ti, which in the PM<sub>10-2.5</sub> fraction were associated with long-distance transportation, and Zn in PM<sub>2.5</sub>, probably from waste tires and vehicle brakes. Plant fragments, pollen grains, spores, and fungal hyphae were also identified in the samples. Water-soluble results for both campaigns indicated the presence of these ionic elements: cations Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, and anions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Cl<sup>-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>. In Rio Preto, the water-soluble is on average 8.1% of the mass of PM<sub>10-2.5</sub>, and 20.8% of PM<sub>2.5</sub>, while for Araraquara 10.2% and 17.2%, respectively. Sulfate was dominant, except for PM<sub>2.5</sub> (Araraquara), which nitrate represented 27.5% of the water-soluble content. In Rio Preto, sulfate count to 34.7% and 65.5% in PM<sub>10-2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub>, respectively, and 41.8% in PM<sub>10-2.5</sub> in Araraquara. The predominance of mineral sources in the PM<sub>10-2.5</sub> (K<sup>+</sup>; Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and anthropogenic in the PM<sub>2.5</sub> (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>) was verified at specific spots, with a combination of primary and secondary, local and long-distance sources. The estimation of aerosol acidity indicated that Rio Preto presented higher acidity, due to the high concentrations of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, on the other hand, Araraquara presented higher concentrations of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. The set of results obtained from the elemental and mass characterization were individually correlated in the campaigns by multivariate analysis. These results, correlating air mass trajectories and morphological characterization, confirmed the complexity of aerosol composition, suggesting the main sources of the main elements present in the aerosol for both municipalities.

**Keywords:** PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10-2.5</sub>, WD-XRF, MEV-FEG-EDS, water soluble fraction

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Infográfico de comparação do tamanho do material particulado.....	36
<b>Figura 2</b> – Esquema de classificação do material particulado inalável. ....	37
<b>Figura 3</b> – Gráfico comparativo das legislações vigentes para os parâmetros a) $PM_{10}$ e b) $PM_{2,5}$ .....	44
<b>Figura 4</b> - Esquema do sistema de amostragem completo .....	49
<b>Figura 5</b> - Mapa do estado de São Paulo – locais de coleta .....	50
<b>Figura 6</b> – Local de realização da 1ª campanha de coleta - Mapas: (a) do estado de São Paulo; (b) de São José do Rio Preto, local de coleta (pino amarelo) e (c) zoom do ponto de coleta. Distâncias correspondentes ao ponto de coleta: 0,7 km (Rod. Transbrasiliana, 2,2 km (Rod. Assis Chateaubriand - SP 425) e 4,5 km (Rod. Washington Luis - SP-310). ....	51
<b>Figura 7</b> – Local de realização da 2º campanha de coleta - Mapas: (I) do estado de São Paulo; (II) de Araraquara. Local de coleta (pino amarelo). Rodovia Washington Luis - SP-310 tangente ao ponto de coleta. ....	52
<b>Figura 8</b> - Esquema de divisão de filtros e armazenamento dos filtros.....	54
<b>Figura 9</b> – Cromatógrafo Iônico – Dionex DX 500 .....	55
<b>Figura 10</b> – Cromatógrafo Iônico – Metrohm 881 Compact IC pro .....	56
<b>Figura 11</b> - Perfil mássico do aerossol e dados meteorológicos, 1ª campanha S.J. Rio Preto. Linhas tracejadas, valores máximos segundo a OMS; precipitação acumulada (PPT) e umidade relativa (UR).....	59
<b>Figura 12</b> - filtros pós coletas, alojados em placas de Petri.....	60
<b>Figura 13</b> – Dados meteorológicos do período de 21 de março a 08 junho de 2017. PPT – precipitação acumulada, T – temperatura, WS – velocidade do vento, UR - umidade relativa do ar .....	61
<b>Figura 14</b> - Distribuição relativa médias dos principais componentes inorgânicos, filtros brancos a) $PM_{2,5}$ e b) $PM_{10-2,5}$ .....	64
<b>Figura 15</b> - Distribuição média relativa dos principais componentes das frações: (a) $PM_{10-2,5}$ ; (b) $PM_{2,5}$ . ....	65
<b>Figura 16</b> – PCA: Gráfico de <i>loadings</i> . (a) $PM_{10-2,5}$ ; (b) $PM_{2,5}$ . WS: velocidade do vento; T: temperatura; RH: .....	65
<b>Figura 17</b> – Correlação das concentrações relativas de Silício e Alumínio da fração grosseira $MP_{10-2,5}$ .....	66
<b>Figura 18</b> – Dendograma (HCA) – fração grosseira $PM_{10-2,5}$ .....	67

<b>Figura 19</b> - Correlação das concentrações relativas de Enxofre e Alumínio da fração grosseira MP <sub>10-2,5</sub> .....	68
<b>Figura 20</b> - Correlação da concentração relativa de enxofre (S) e alumínio (Al) na fração MP <sub>2,5</sub> .....	69
<b>Figura 21</b> - Dendograma (HCA) – fração PM <sub>2,5</sub> .....	69
<b>Figura 22</b> – Retro Trajetórias - modelo HYSPLIT, chegando ao local de amostragem. (a) 3 de maio de 2017; (b) 19 de abril de 2017. Linhas vermelhas: 1,6 m; Azul: 100 m e Verde: 200 m. ....	70
<b>Figura 23</b> – Distribuição relativa dos principais componentes nos dias de maior concentração mássica. A) fração fina PM <sub>2,5</sub> : 03/mayo/2017 - e b) Fração grosseira PM <sub>10-2,5</sub> : 19/abril/2017. ....	71
<b>Figura 24</b> – Retro Trajetórias de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 18 de abril de 2017 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m. ....	71
<b>Figura 25</b> – Perfil dos principais elementos da fração fina (PM <sub>2,5</sub> ) .....	72
<b>Figura 26</b> - Perfil dos principais elementos da fração grosseira (PM <sub>10-2,5</sub> ) .....	72
<b>Figura 27</b> - PM <sub>2,5</sub> – Gráfico de scores: PC1 vs PC2 obtido para todas as variáveis do estudo. ....	73
<b>Figura 28</b> - PM <sub>10-2,5</sub> - Gráfico de scores: PC1 vs PC2 obtido para todas as variáveis do estudo. ....	73
<b>Figura 29</b> - Filtro branco, 0,4 µm (PM <sub>2,5</sub> ), visualização dos poros: I- Microscopia eletrônica de alta resolução – MEV-FEG e II – EDS da região delimitada pelo quadrado laranja. ....	74
<b>Figura 30</b> - Filtro branco, 8,0 µm (PM <sub>10-2,5</sub> ), I- Microscopia eletrônica de alta resolução – MEV-FEG e II – EDS - região delimitada pelo quadrado laranja.....	74
<b>Figura 31</b> – Amostra da fração grosseira, dia 19/04/17, visualização dos poros: I- Imagem obtida por – MEV-FEG e II – Espectro de EDS - região delimitada pelo quadrado laranja. ..	75
<b>Figura 32</b> – I- Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM <sub>10-2,5</sub> de 19/04/2017; II: Espectros EDS, obtidos das regiões delimitadas pelos retângulos A- amarelo e B- azul e C- determinação pontual vermelho. ....	76
<b>Figura 33</b> – Imagens MEV-FEG da amostra de fração PMP10-2,5 de 19/04/2017 e II – Espectros EDS, regiões delimitadas pelos retângulos A- amarelo, B-azul e C- vermelho. ....	78
<b>Figura 34</b> – I- Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM <sub>2,5</sub> de 03/05/2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo .....	79
<b>Figura 35</b> - Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM <sub>2,5</sub> de 03 de maio de 2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo .....	79



<b>Figura 36</b> - Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM <sub>2,5</sub> de 03 de maio de 2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo .....	80
<b>Figura 37</b> - I: Imagem MEV-FEG da amostra não mineral da fração (PM <sub>2,5</sub> ) de 03/05/2017; II: espectros de EDS obtidos das regiões delimitadas pelos alvos vermelho (A) e amarelo (B) e retângulos azuis (C) e laranja (D).....	81
<b>Figura 38</b> – Médias das recuperações nos ânions nos padrões 1 a 4.....	87
<b>Figura 39</b> - Médias das recuperações nos cátions nos padrões 1 a 4.....	88
<b>Figura 40</b> - Perfil temporal dos cátions da fração PM <sub>10-2,5</sub> de S. J. do Rio Preto: a) Na <sup>+</sup> , b) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , c) K <sup>+</sup> , d) Mg <sup>2+</sup> e e) Ca <sup>2+</sup> .....	89
<b>Figura 41</b> - Correlação das concentrações de Na <sup>+</sup> com a) Mg <sup>2+</sup> e b) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - PM <sub>10-2,5</sub> .....	90
<b>Figura 42</b> – Correlação das concentrações dos cátions NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> vs Mg <sup>2+</sup> - PM <sub>10-2,5</sub> .....	90
<b>Figura 43</b> - Correlação das concentrações de Ca <sup>2+</sup> vs Mg <sup>2+</sup> - PM <sub>10-2,5</sub> .....	91
<b>Figura 44</b> - Perfil temporal dos ânions da fração PM <sub>10-2,5</sub> de S. J. do Rio Preto: a) F <sup>-</sup> , b) Cl <sup>-</sup> , c) Br <sup>-</sup> , d) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , e) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , f) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , g) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e f) C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	92
<b>Figura 45</b> - Trajetórias retrógradadas de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 28 de abril de 2017 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.....	94
<b>Figura 46</b> - Correlação das concentrações de Fluoreto vs Cloreto - PM <sub>10-2,5</sub> .....	94
<b>Figura 47</b> - Trajetórias retrógradadas de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data: 10 de abril de 2017 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.....	94
<b>Figura 48</b> – Perfil comparativo das concentrações de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – fração PM <sub>10-2,5</sub> .	95
<b>Figura 49</b> - Perfil temporal dos cátions da fração PM <sub>2,5</sub> de S. J. do Rio Preto: a) Na <sup>+</sup> , b) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , c) K <sup>+</sup> , d) Mg <sup>2+</sup> e e) Ca <sup>2+</sup> .....	96
<b>Figura 50</b> - Correlação das concentrações de F <sup>-</sup> vs Cl <sup>-</sup> - PM <sub>2,5</sub> .....	97
<b>Figura 51</b> - Correlação das concentrações de K <sup>+</sup> com a) Ca <sup>2+</sup> e b) Mg <sup>2+</sup> - PM <sub>2,5</sub> .....	97
<b>Figura 52</b> - Correlação das concentrações Cálcio com a) Mg <sup>2+</sup> e b) Na <sup>+</sup> - PM <sub>2,5</sub> .....	98
<b>Figura 53</b> – Perfil temporal dos ânions da fração PM <sub>2,5</sub> de S. J. do Rio Preto: a) F <sup>-</sup> , b) Cl <sup>-</sup> , c) Br <sup>-</sup> , d) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , e) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , f) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , g) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e f) C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	99
<b>Figura 54</b> – Desenho esquemático das reações de formação dos aerossóis secundários de sulfato, nitrato e amônio. ....	100
<b>Figura 55</b> - Perfil comparativo das concentrações de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – fração PM <sub>2,5</sub> .....	102
<b>Figura 56</b> – Perfil comparativo da concentração de a) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e o gás NO <sub>2</sub> ; b) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e Ozônio e c) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e O <sub>3</sub> – concentração dos gases obtidas da CETESB – plataforma QUALAR .....	102
<b>Figura 57</b> – Perfil das concentrações de NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> na fração fina e grosseira .....	104

<b>Figura 58</b> – Composição média da fração grosseira – componentes da fração hidrossolúvel .....	106
<b>Figura 59</b> - Composição média da fração fina – componentes da fração hidrossolúvel .....	106
<b>Figura 60</b> – Distribuição média da fração grosseira $PM_{10-2,5}$ – cátions e ânions.....	107
<b>Figura 61</b> - Distribuição média da fração grosseira $PM_{10-2,5}$ – cátions e ânions.....	108
<b>Figura 62</b> - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores e radiação ultravioleta e sola global -fração grosseira $PM_{10-2,5}$ .....	109
<b>Figura 63</b> - Gráfico PCA – correlação da fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores e radiação ultravioleta e solar global - fração fina $PM_{2,5}$	111
<b>Figura 64</b> - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores - fração grosseira $PM_{10-2,5}$ .....	112
<b>Figura 65</b> - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores - fração fina $PM_{2,5}$ .....	114
<b>Figura 66</b> - Gráfico do fator de neutralização distribuição temporal no período de coleta...	115
<b>Figura 67</b> - Médias mensais para os componentes iônicos: a) ânions e b) Cátions – Fração $MP_{2,5}$ .....	116
<b>Figura 68</b> - Médias mensais para os componentes iônicos: a) Ânions e b) Cátions – Fração $PM_{10-2,5}$ .....	117
<b>Figura 69</b> – Controle do tempo de coleta – 2ª campanha – Araraquara- IQ .....	118
<b>Figura 70</b> - Perfil mássico do aerossol e dados meteorológicos, 2ª campanha Araraquara. Linhas tracejadas, valores máximos diários segundo a OMS, vermelha: fração grosseira ( $PM_{10}$ ) e azul: fração fina ( $PM_{2,5}$ ); precipitação acumulada (PPT) e umidade relativa (UR). .....	119
<b>Figura 71</b> – Comparação da concentração mássica obtida com o Amostrador Gent vs CETESB .....	123
<b>Figura 72</b> - Gráfico de correlação de concentração de $PM_{10}$ – Dados do amostrador Gent vs CETESB .....	123
<b>Figura 73</b> - Amostra representativa da fração $MP_{10-2,5}$ , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS, obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	125
<b>Figura 74</b> – Retro trajetórias de massas de ar, obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA, I- 04/julho/2018 e II-17/julho/2018 – Linhas vermelha: 1,6 m; Azul:100 m e Verde: 200 m...	126
<b>Figura 75</b> - Amostra representativa da fração $PM_{10-2,5}$ , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas retângulos: A- amarelo, B-vermelho .....	127

<b>Figura 76</b> - Amostra representativa fração PM <sub>10-2,5</sub> , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	128
<b>Figura 77</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>10-2,5</sub> , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	128
<b>Figura 78</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>10-2,5</sub> , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela.....	129
<b>Figura 79</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>10-2,5</sub> , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	129
<b>Figura 80</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>10-2,5</sub> , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	130
<b>Figura 81</b> - Amostra da fração PM <sub>10-2,5</sub> , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG – A) quadrado vermelho, região selecionada para aumento Figura 82; B) quadrado azul, região selecionada para aumento Figura 83 e C) Seta vermelha, seleção para aumento Fig. 84, quadrado amarelo aumento na Figura 85. ....	131
<b>Figura 82</b> - Amostra fração PM <sub>10-2,5</sub> , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelos retângulos: A- azul, B-amarelo .....	131
<b>Figura 83</b> - Amostra de fragmentos vegetais fração PM <sub>10-2,5</sub> , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela.....	132
<b>Figura 84</b> - Amostra fração PM <sub>10-2,5</sub> , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelo retângulo azul (A).....	132
<b>Figura 85</b> – Amostra da fração PM <sub>10-2,5</sub> , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelos retângulos: A- azul, B-amarelo .....	133
<b>Figura 86</b> - Amostra representativa da fração MP <sub>2,5</sub> , 17/julho/2018: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	135
<b>Figura 87</b> - Amostra representativa da fração MP <sub>2,5</sub> , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG, II- Espectro de EDS obtido na região indicadas pelo quadrado amarelo.....	136
<b>Figura 88</b> - Amostra representativa da fração MP <sub>2,5</sub> , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha e C- azul.....	137
<b>Figura 89</b> - Amostra representativa da fração MP <sub>2,5</sub> , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha....	138
<b>Figura 90</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>2,5</sub> , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha....	139

<b>Figura 91</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>2,5</sub> , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha....	139
<b>Figura 92</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>2,5</sub> , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela.....	140
<b>Figura 93</b> - Amostra representativa da fração PM <sub>2,5</sub> , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela.....	140
<b>Figura 94</b> – A) Retro trajetórias de massas de ar, obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA, I- 04/julho/2018 e II-17/julho/2018 – Linhas vermelha: 1,6 m; Azul:100 m e Verde: 200 m; B) Trajetória visualizada no Google Earth®.....	141
<b>Figura 95</b> - Médias das recuperações nos ânions nos padrões 1 a 4.....	145
<b>Figura 96</b> - Médias das recuperações nos cátions nos padrões 1 a 4.....	145
<b>Figura 97</b> - Perfil temporal dos cátions da fração PM <sub>10-2,5</sub> de Araraquara: a) Na <sup>+</sup> , b) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , c) K <sup>+</sup> , d) Mg <sup>2+</sup> e e) Ca <sup>2+</sup> .....	147
<b>Figura 98</b> - Correlação das concentrações de Na <sup>+</sup> com a) Mg <sup>2+</sup> e b) Ca <sup>2+</sup> - PM <sub>10-2,5</sub> .....	148
<b>Figura 99</b> - Correlações do cátion NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> com a) K <sup>+</sup> , b) Mg <sup>2+</sup> e c) Ca <sup>2+</sup> – PM <sub>10-2,5</sub> .....	148
<b>Figura 100</b> - Perfil diário comparativo cátions Ca <sup>2+</sup> e K <sup>+</sup> – PM <sub>10-2</sub> .....	149
<b>Figura 101</b> - Correlação das concentrações de Ca <sup>2+</sup> vs Mg <sup>2+</sup> - PM <sub>10-2,5</sub> .....	149
<b>Figura 102</b> - Perfil temporal dos ânions da fração PM <sub>10-2,5</sub> de Araraquara: a) F <sup>-</sup> , b) Cl <sup>-</sup> , c) Br <sup>-</sup> , d) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , e) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , f) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , g) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e f) C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	151
<b>Figura 103</b> - Perfil temporal dos cátions da fração PM <sub>2,5</sub> de Araraquara: a) Na <sup>+</sup> , b) NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , c) K <sup>+</sup> , d) Mg <sup>2+</sup> e e) Ca <sup>2+</sup> .....	153
<b>Figura 104</b> – Correlação das Concentração de Na <sup>+</sup> e Ca <sup>2+</sup> – fração PM <sub>2,5</sub> .....	154
<b>Figura 105</b> - Trajetórias retrógradas - modelo HYSPLIT, chegando ao local de amostragem. (a) 07/junho/2018; (b) 12/setembro/2018. Linhas vermelhas: 1,6 m; Azul: 100 m e Verde: 200 m. ....	155
<b>Figura 106</b> - Correlação das Concentração de SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> – fração PM <sub>2,5</sub> .....	156
<b>Figura 107</b> - Perfil temporal dos ânions da fração PM <sub>2,5</sub> de Araraquara: a) F <sup>-</sup> , b) Cl <sup>-</sup> , c) Br <sup>-</sup> , d) NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , e) NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , f) PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , g) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e f) C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	157
<b>Figura 108</b> – Retro trajetórias de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 27 de junho de 2018 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m. ....	161
<b>Figura 109</b> - Trajetórias retrógradas de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 28 de junho de 2018 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.....	161
<b>Figura 110</b> - Composição média da fração grosseira PM <sub>10-2,5</sub> – componentes da fração hidrossolúvel.....	162

<b>Figura 111</b> - Composição média da fração fina $PM_{2,5}$ – componentes da fração hidrossolúvel .....	163
<b>Figura 112</b> - Distribuição média da fração grosseira $PM_{10-2,5}$ – cátions e ânions.....	164
<b>Figura 113</b> - Distribuição média da fração fina $PM_{2,5}$ – cátions e ânions .....	164
<b>Figura 114</b> - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos e concentração de gases precursores -fração grosseira $PM_{10-2,5}$ .....	166
<b>Figura 115</b> - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos e concentração de gases precursores -fração grosseira $PM_{10-2,5}$ .....	167
<b>Figura 116</b> – Gráfico da distribuição diária do fator de neutralização .....	169
<b>Figura 117</b> – Gráfico distribuição da média mensal do fator de neutralização – campanha Araraquara .....	170
<b>Figura 118</b> - Médias mensais para $NO_3^-$ , $SO_4^{2-}$ e $NH_4^+$ nas frações a) grosseira $PM_{10-2,5}$ e b) fina $PM_{2,5}$ .....	171

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Estatística geral do perfil massivo e dados meteorológicos no período de amostragem .....	62
<b>Tabela 2</b> – Médias mensais dos dados meteorológicos e concentração mássica de PM <sub>10</sub> e PM <sub>10</sub> .....	62
<b>Tabela 3</b> – Parâmetros das curvas analíticas dos ÂNIONS estudados em S. J. do Rio Preto - µg L <sup>-1</sup> .....	83
<b>Tabela 4</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions presentes nas amostras coletadas em S. J. do Rio Preto, expressos em µg L <sup>-1</sup> .....	84
<b>Tabela 5</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados em S. J. do Rio Preto, expressos em µg m <sup>-3</sup> .....	85
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros das curvas analíticas dos CÁTIONS estudados em S. J. do Rio Preto - µg L <sup>-1</sup> .....	85
<b>Tabela 7</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONS presentes nas amostras coletadas em S. J. do Rio Preto, expressos em µg L <sup>-1</sup> .....	85
<b>Tabela 8</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONS presentes nas amostras coletadas em S. J. do Rio Preto, expressos em µg m <sup>-3</sup> .....	86
<b>Tabela 9</b> – Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira – PM <sub>10-2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	89
<b>Tabela 10</b> - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração grosseira – PM <sub>10-2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	93
<b>Tabela 11</b> - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração fina – PM <sub>2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	96
<b>Tabela 12</b> - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração fina – PM <sub>2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	98
<b>Tabela 13</b> – Correlação (R <sup>2</sup> ) da concentração de íons oxalato com SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> .....	103
<b>Tabela 14</b> - Resumo estatístico do fator de neutralização para as frações PM <sub>10-2,5</sub> e PM <sub>2,5</sub> ..	116
<b>Tabela 15</b> – Média mensal do fator de neutralização para as frações PM <sub>10-2,5</sub> e PM <sub>2,5</sub> .....	116
<b>Tabela 16</b> – Médias mensais dos dados meteorológicos e concentração mássica PM <sub>10</sub> e PM <sub>10-2,5</sub> .....	120

<b>Tabela 17</b> - Estatística geral do perfil massivo e dados meteorológicos no período de amostragem.....	121
<b>Tabela 18</b> - Resumo estatístico das concentrações de PM <sub>10</sub> , obtidas no presente estudo e pela CETESB .....	122
<b>Tabela 19</b> – Parâmetros das curvas analíticas dos ÂNIONS estudados na campanha de Araraquara .....	142
<b>Tabela 20</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados na campanha de Araraquara, expressos em µg L <sup>-1</sup> .....	142
<b>Tabela 21</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados na campanha de Araraquara, expressos em µg m <sup>-3</sup> .....	143
<b>Tabela 22</b> - Parâmetros das curvas analíticas dos CÁTIONES estudados na campanha de Araraquara - µg L <sup>-1</sup> .....	143
<b>Tabela 23</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONES estudados na campanha de Araraquara, expressos em µg L <sup>-1</sup> .....	144
<b>Tabela 24</b> - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONES estudados na campanha de Araraquara, expressos em µg m <sup>-3</sup> .....	144
<b>Tabela 25</b> - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira – PM <sub>10-2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	146
<b>Tabela 26</b> - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração grosseira – PM <sub>10-2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	150
<b>Tabela 27</b> – Análise de correlação dos ânions, fração PM <sub>10-2,5</sub> .....	150
<b>Tabela 28</b> - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira – PM <sub>10-2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	154
<b>Tabela 29</b> - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração fina – PM <sub>2,5</sub> - µg m <sup>-3</sup> .....	158
<b>Tabela 30</b> – Análise de correlação dos ânions entre si e gases NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> e O <sub>3</sub> , fração PM <sub>2,5</sub> .....	158
<b>Tabela 31</b> - Resumo estatístico do fator de neutralização para as frações PM <sub>10-2,5</sub> e PM <sub>2,5</sub> ..	169
<b>Tabela 32</b> - Média mensal do fator de neutralização para as frações PM <sub>10-2,5</sub> e PM <sub>2,5</sub> .....	170

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFG – amostrador de particulado fino e grosso

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CI – cromatografia iônica

COV- compostos orgânicos volatéis

CV – coeficiente de variação

HCA – análise hierárquica de cluster (agrupamento)

HI-VOL – amostrador de grande volume

HPA – hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HYSPLIT - *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*

LOD<sub>i</sub> - limite de detecção inicial

LOD – limite de detecção

LOQ – limite de quantificação

MEV-FEG-EDS - Microscopia eletrônica de alta resolução de emissão por campo acoplado a espectroscopia de energia dispersiva

MPI – material particulado inalável

NF – fator de neutralização

NOAA - *National Oceanic and Atmospheric Administration*

OMS – Organização Mundial da Saúde

PCA – análise de componentes principais

PC<sub>n</sub> – Componente Principal – n= 1,2,3.. n

PM – material particulado (*particulate matter*)

PM<sub>10</sub> - material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm

PM<sub>10-2,5</sub> - material particulado com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 µm

PM<sub>2,5</sub> - material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm

PPT – precipitação acumulada

PTS – partículas totais em suspensão

RH - umidade relativa do ar (*relative humidity*)

SEM - *Scanning electron microscope*

SD – desvio padrão (*standard deviation*)

SFU – unidade de filtros empilhados

SJRP – São José do Rio Preto



T – temperatura

UR - umidade relativa do ar

WD-XRF – Fluorescência de raios X por comprimento de onda dispersivo

WHO – *World Health Organization*

WS – velocidade do vento (*wind speed*)

## Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	36
1.1 Revisão Bibliográfica.....	36
1.1.1 Aerossol.....	36
1.1.2 Caracterização de aerossóis.....	37
1.1.3 Processos de amostragem dos aerossóis.....	38
1.1.4 Composição química dos aerossóis.....	39
1.1.5 Caracterização elementar, morfológica e estrutural de aerossóis.....	40
1.1.6 Efeitos dos aerossóis no ambiente.....	41
1.1.7 Abordagem quimiométrica e metrológica dos resultados.....	41
1.1.8 Legislações.....	43
1.1.9 Impactos dos aerossóis na saúde pública.....	44
2. OBJETIVOS.....	48
2.1 Objetivos específicos.....	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
3.1 Processo de amostragem.....	49
3.1.1 Amostrador.....	49
3.1.2 Locais de coleta.....	50
3.1.3 Procedimento de amostragem.....	53
3.2 Técnicas de Caracterização.....	53
3.2.1 Concentração material particulado – método gravimétrico.....	53
3.2.2 Caracterização morfológica e química do aerossol.....	54
3.2.2.1 WD-XRF.....	54
3.2.2.2 Fração iônica hidrossolúvel.....	55
3.2.2.3 Microscopia eletrônica de alta resolução de emissão por campo (MEV-FEG).....	57
3.3 Abordagem quimiométrica.....	57

3.4 Modelo de trajetórias de massas de ar .....	58
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	59
4.1 1ª Campanha – São José do Rio Preto, SP– IBILCE – UNESP .....	59
4.1.1 Análise Gravimétrica.....	59
4.1.2 Análise Elementar direta - WD-XRF .....	63
4.1.3 Caracterização morfo-estrutural e elementar por MEV/FEG-EDS.....	73
4.1.3.1 Análise dos Filtros “Branco” – Antes da coleta.....	74
4.1.3.2 Análise da Fração Grosseira – PM <sub>10-2,5</sub> .....	75
4.1.3.3 Análise da Fração Fina – PM <sub>2,5</sub> .....	78
4.1.4 Análise da fração hidrossolúvel por Cromatografia Iônica.....	82
4.1.4.1 Curvas analíticas – parâmetros de desempenho .....	82
4.1.4.2 Análise da Fração Grosseira - PM <sub>10-2,5</sub> .....	88
4.1.4.3 Análise da Fração Fina - PM <sub>2,5</sub> .....	95
4.1.4.4 Sumário dos resultados da fração hidrossolúvel.....	105
4.1.4.5 Abordagem Quimiométrica para a Fração Hidrossolúvel .....	109
4.1.4.6 Estimativa da acidez do aerossol .....	114
4.2 2ª Campanha – Araraquara, SP – Instituto de Química – IQ/ UNESP .....	117
4.2.1 Análise Gravimétrica.....	117
4.2.2 Validação do amostrador Gent construído .....	121
4.2.3 Caracterização morfo-estrutural e elementar por MEV/FEG-EDS.....	124
4.2.3.1 Análise da Fração Grosseira – PM <sub>10-2,5</sub> .....	125
4.2.3.2 Análise da Fração Fina – PM <sub>2,5</sub> .....	134
4.2.4 Análise da fração hidrossolúvel por Cromatografia Iônica.....	141
4.2.4.1 Curvas analíticas – parâmetros de desempenho .....	141
4.2.4.2 Análise da Fração Grosseira - PM <sub>10-2,5</sub> .....	146
4.2.4.3 Análise da Fração Fina - PM <sub>2,5</sub> .....	153
4.2.4.4 Sumário dos resultados da fração hidrossolúvel.....	162

4.2.4.5 Abordagem Quimiométrica para a Fração Hidrossolúvel .....	165
4.2.4.6 Estimativa da acidez do aerossol .....	168
4.3 Sumário dos resultados .....	172
5 CONCLUSÕES .....	174
REFERÊNCIAS .....	176
APÊNDICE A.....	191
APÊNDICE B.....	195
APÊNDICE C.....	198
APÊNDICE D.....	201
APÊNDICE E.....	204
APÊNDICE F.....	205
ANEXO 1 .....	208

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Revisão Bibliográfica

### 1.1.1 Aerossol

A composição do ar atmosférico e a sua influência vêm sendo exploradas pela comunidade científica nas últimas décadas, uma vez que desempenham papel importante tanto no aumento do aquecimento da superfície terrestre, quanto na saúde humana (WHO, 2006), temas que muito preocupam a comunidade em geral.

A composição do ar atmosférico engloba os componentes gasosos e partículas às quais são denominados aerossóis ou material particulado (PM). O termo aerossol foi criado por Schumauss em 1920 e designa as suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas em um gás (RENOUX e BOULARD, 1998). As partículas possuem diâmetros entre 0,001 e 100  $\mu\text{m}$ , encontrando-se na fase líquida ou sólida, em suspensão na atmosfera. Um infográfico, na **Figura 1**, ilustra a proporção do material particulado a um grão de areia e ao cabelo humano.

**Figura 1** – Infográfico de comparação do tamanho do material particulado



Fonte: Adaptados de Environmental Protection Agency/ USA

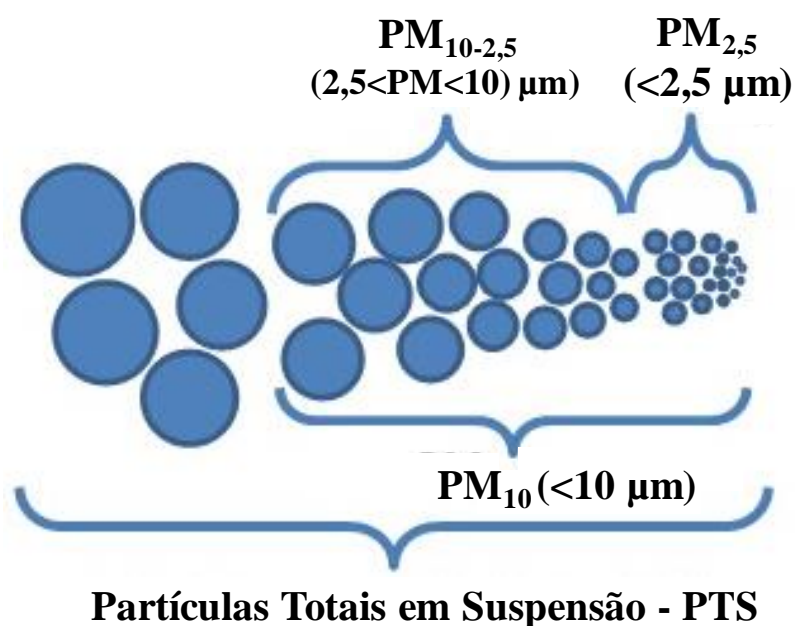
O material particulado (PM) presente na atmosfera apresenta origem natural, oriundo da erosão, pólen, fungos, bactérias, erupções vulcânicas, gotículas de água, terremotos, entre outras, ou antropogênica, devido às diversas atividades antrópicas como queima de

combustíveis fósseis, moagens, manejo de solo, atividades de mineração, construções, demolições, processos industriais, agricultura. A concentração e características dessa fração do ar atmosférico têm sido significativamente alteradas nas últimas décadas.

### 1.1.2 Caracterização de aerossóis

Os tamanhos aerodinâmicos compõe uma das formas de caracterização de aerossóis, conforme demonstrado pelo esquema apresentado na **Figura 2**, sendo classificados de acordo com a ISO 7708 (ISO 1995) como partículas inaláveis ou a fração grosseira, menores que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ) e partículas inaláveis finas, correspondente a fração do aerossol com diâmetro inferior a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) (SAGONA et al., 2015) e ainda como partículas totais em suspensão (PTS), cujo diâmetro é menor que 50  $\mu\text{m}$  e fumaça, associada ao material particulado suspenso, originário dos processos de combustão (CETESB, 2014).

**Figura 2** – Esquema de classificação do material particulado inalável.



Fonte: Bruno Trevizan Franzin

Outro modo de classificação dos aerossóis se dá pelo modo de emissão para a atmosfera, sendo divididos em aerossóis primários ou secundários. Os primários são emitidos diretamente, por fontes geralmente naturais como a erosão, o spray marinho, as erupções vulcânicas, queima de biomassa, ressuspensão de poeira do solo, entre outros, cujo tamanho compõe essencialmente a fração grosseira. Os aerossóis secundários são produto de conversões e reações de gases, como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  e compostos orgânicos voláteis (COV), emitidos

principalmente em atividades de motores de combustão, como veículos automotores e processos industriais, transformando-se em partículas, denominadas nucleação e distinguindo-se por terem diâmetros da fração fina. Consideram-se secundários os que se formam como produtos de reação e evaporação de gotículas de água (PEREIRA, 2008).

### 1.1.3 Processos de amostragem dos aerossóis

Diferentes métodos de amostragem e caracterização de aerossóis atmosféricos têm sido desenvolvidos para avaliação da poluição e dos riscos na saúde e no meio ambiente (BOWEN, 1973; SILVA et al., 2015; SHALTOUT et al., 2018). A amostragem pode ser passiva ou ativa. Na primeira os amostradores são colocados no local de coleta e as partículas entram no amostrador por deposição ficando retidas, por exemplo, por adsorção num meio adequado. Na amostragem ativa, o ar entra no amostrador succionado por uma bomba a vácuo e as partículas são coletadas em filtros ou num outro meio de retenção, por exemplo um adsorvente. Os amostradores podem ser para coletar partículas totais ou serem seletivos, baseando-se na discriminação do tamanho das partículas.

Amostradores de poeira total rotineiramente são empregados, para a determinação da massa total do material particulado (PTS), coletando as partículas sem seleção de tamanho. Já os seletivos promovem a coleta com diferentes faixas de tamanho, baseando-se em propriedades físicas, óticas, eletrostáticas e aerodinâmicas das partículas (HINDS, 1982).

A escolha do tipo de amostrador e filtros a serem empregados na coleta do aerossol é determinada pelos objetivos da amostragem, o tipo de aerossol amostrado, os componentes a serem medidos e o tipo de análise do material coletado (SNIPES, 1994). Grande parte dos métodos de amostragem emprega como materiais de coleta, filtros de polycarbonato, celulose regenerada e nylon para análise da fração inorgânica e fibras de quartzo (TOLIS et al., 2015) e teflon (KYOTANI et al., 2002; CHOW et al., 1995), para análise da fração orgânica.

Estudos recentes de caracterização de material particulado empregam, frequentemente, duas técnicas de coleta: amostrador de particulado fino e grosso (AFG), de baixo volume, utilizando filtros de polycarbonato para análise da composição elementar, caracterização inorgânica (ALMEIDA et al., 2015) e refletância para análise de *black carbon* (LOUREIRO et al., 1994; WANG et al., 2015) e o amostrador de alto volume (HI-VOL, do inglês) (PINXTEREN et al. 2004), com filtros de quartzo para análise de carbono e caracterização de compostos orgânicos.

Têm sido empregados ainda amostradores de baixo volume, para caracterização orgânica, empregando filtros de quartzo de 47 mm, semelhantes aos utilizados para análise elementar inorgânica conforme descrito por TOLIS et al., 2015.

#### **1.1.4 Composição química dos aerossóis**

A avaliação da composição química dos aerossóis permite inferir sobre a origem antrópica ou natural de seus componentes. Um parâmetro chave para a identificação da origem principal do aerossol consiste na avaliação da fração iônica hidrossolúvel (ARIAS et al., 2013; SILVA et al., 2012).

Aerossóis de origem antropogênica são compostos de diferentes elementos, como os elementos As, Al, Cr, Cu, Fe, K, La, Ni, Mn, Pb, Si, Zn, Pb (ALMEIDA et al., 2015; GONÇALVES et al., 2017; BEAL et al., 2017), incluindo os potencialmente tóxicos, bem como os poluentes orgânicos (O'DOWND et al., 2004; HAO et al., 2014), com uma gama de compostos orgânicos voláteis (COV) (SCHWEEN et al., 1997) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA), além de alcenos, ácidos oxo-, di- e monocarboxílicos, compostos aromáticos oxigenados, aza-arenos, tio-arenos e muitos produtos da foto-oxidação dos terpenos, conforme reportou estudo de Alves e Pio, 2005.

Em muitas áreas urbanas e industriais, os aerossóis também contêm uma quantidade considerável de compostos iônicos solúveis em água (CHEN et al., 2003; WANG et al., 2012; SILVA et al., 2012; ARIAS et al., 2013), cuja composição envolve principalmente íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) (KYOTANI et al. 2002; TWIGG et al., 2015). O monitoramento e avaliação da composição química dos aerossóis consiste, portanto, como uma ferramenta de gestão ambiental para identificar as possíveis origens antropogênicas ou naturais de seus componentes (ALLEN et al., 2004; SILVA et al., 2015).

Um número expressivo de compostos orgânicos oriundo das emissões primárias dos aerossóis já foi elucidado em estudos anteriores (ALVES, 2005), porém, devido à complexidade e diversidade dos compostos que compõe a fração orgânica, são necessários compostos traçadores ou marcadores para possibilitar a avaliação das fontes. Em áreas rurais a maior fração é constituída por espécies oxigenadas e derivados terpênicos característicos da vegetação (SPIRIG et al., 2004). Nas zonas urbanas preponderam compostos com origem petrogênica e pirogênica, entre os quais se destacam hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, constituintes cíclicos referente às emissões dos veículos automotores, ácidos n-alcanóicos e ácidos



dicarboxílicos alifáticos (SANTOS et al. 2004) e principalmente hidrocarbonetos policíclicos aromáticos HPA (TOLIS et al. 2015)

Os oceanos abrangem cerca de 70 % da superfície terrestre e são uma importante fonte de aerossóis atmosféricos (TWIGG et al. 2015; CUNLIFFE et al 2013; FUENTES et al 2010;). Em relação às formas como os aerossóis marinhos podem ser produzidos, Hawkins e colaboradores demonstraram que são, frequentemente, misturas complexas de emissões primárias, a partir de água do mar, com emissões secundárias locais, oriunda da oxidação do sulfato e sulfureto de dimetilo (DMS), além de outras emissões primárias e secundárias transportadas de fontes distantes (HAWKINS et al. 2010) . A natureza química e a origem das partículas finas sobre os oceanos ainda são pouco conhecidas (FU et al. 2013).

Os aerossóis marinhos são caracterizados por terem tamanhos típicos da fração grosseira e pela composição de sais com proporção semelhante à da água dos oceanos, estando presentes, em ordem decrescente de porcentagem em massa, principalmente  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Br}^-$  (PEREIRA, 2008). Porém, a concentração das espécies dos aerossóis marinhos, é distinta da água do mar devido a reações com outros constituintes da atmosfera, o que pode conduzir a um aumento ou diminuição da concentração de um ou mais íons em relação à água do mar.

Além dos componentes inorgânicos, vários estudos também indicaram a presença de concentrações expressivas de matéria orgânica em aerossóis marinhos (CAVALLI et al., 2004). O'DOWD et al. observaram que em períodos de elevada atividade biológica marinha, o aerossol era composto por 63% de carbono orgânico insolúvel em água, porém no inverno, com atividade biológica baixa houve uma diminuição para 15% (O'DOWD et al., 2004). Estes resultados e outros estudos apresentados por Pinxteren e suas referências demonstram a grande variabilidade dos componentes dos aerossóis marinhos e ressaltam a necessidade de investigação dos constituintes orgânicos considerando a origem de massas de ar, além de parâmetros meteorológicos e biogeoquímicos (PINXTEREN et al. 2004).

### **1.1.5 Caracterização elementar, morfológica e estrutural de aerossóis**

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) possui grande importância na análise multielementar dada sua versatilidade pela a possibilidade de análise direta em amostras de diferentes matrizes, as quais se incluem os filtros oriundos da coleta de material particulado atmosférico (SILVA et al., 2015; REMOUNDAKI et al., 2013; PAULINO et al., 2013), sendo possível a obtenção de análises com abordagem qualitativa ou quantitativa, a depender das características do equipamento, bem como da matriz empregada.

A análise morfológica de aerossol atmosférico, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), constitui-se como ferramenta essencial para a avaliação de aspectos morfológicos e químicos das partículas presentes, a considerar a possibilidade de realização de análise química acoplada, por meio de EDS - *Energy dispersive spectroscopy* (BULBUL, et al., 2018). Diversos estudos foram realizados com o objetivo da caracterização morfológica do material particulado, sendo possível identificar diferentes tipos de partículas, como por exemplo o estudo de GONZÁLEZ et. al., 2018, por meio de microanálises por MEV-FEG-EDS, que observou a deposição de material carbonáceo, além da especiação de partículas ricas em Fe e Pb, o que ajudou a inferir suas possíveis fontes de emissão.

O estudo de SANTIAGO et. al, 2015 promoveu a caracterização química e morfológica do material particulado da cidade de Cuiabá – MT, o qual, por meio da técnicas de MEV-EDS classificou o material particulado em quatro diferentes grupos, com base em suas semelhanças morfológicas e composição química: aglomerados, placas, fibrosas e arredondadas. Foram identificados, por meio de ED-XRF (Fluorescência de raios X por energia dispersiva), 10 elementos químicos (Al, S, Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Sr e Ba), com predominância de elementos característicos de ressuspensão do solo e queimadas (Al, Fe, Ca, K e Cl).

### **1.1.6 Efeitos dos aerossóis no ambiente**

Vários estudos foram realizados ao longo dos anos, sendo consensual que os aerossóis promovem efeitos no clima terrestre de variadas formas, podendo a influência desta matriz ocorrer de maneira direta ou indireta.

Os mecanismos associados ao efeito direto estão relacionados basicamente com o balanço de radiação terrestre, com o espalhamento da luz e com a absorção da energia solar, promovendo consequências no clima (BHASKAR et al., 2015; IPCC, 2014; BEGUM, 2004). Os efeitos indiretos são responsáveis, por exemplo, por facilitar a formação de gotas e alterar as propriedades das nuvens (METHA, 2015; LAZARIDIS et al., 2000).

Os efeitos diretos fazem também notar-se na degradação que eles provocam no patrimônio edificado, tanto em edifícios quanto em estátuas ou outras estruturas construídas.

### **1.1.7 Abordagem quimiométrica e metrológica dos resultados**

A correlação dos resultados de variáveis é empregada para avaliar as relações de causa-efeito entre as variáveis. A correlação linear entre duas variáveis, por meio da análise de regressão, se efetua por meio da avaliação da qualidade do ajuste, por exemplo pelos

indicadores  $R$  ( $1 \leq R \leq 0$ ), que quantifica o grau de relacionamento entre duas grandezas (similar ao coeficiente de Pearson). Esta técnica é bastante aplicada em análise ambiental, possibilitando a indicações de sinergias entre fontes, origens e comportamento dos componentes estudados, por exemplos dos componentes presentes no material particulado atmosférico.

A técnica de *Source apportionment* é usada para identificar as diferentes fontes de partículas na poluição do ar e pode ser realizada usando várias abordagens. Modelos receptores como análise de componentes principais (PCA) (SOLEIMANI et al., 2018) ou fatoração de matriz positiva, PMF (*Positive Matrix Factorisation*) (TOLIS et al., 2014), entre outros, atribuem as fontes apenas com base nas observações (correlações internas) no local do receptor. A limitação do uso dessas ferramentas é que os componentes ou fatores resultantes podem representar misturas de fontes de emissão, em contraste com perfis de fontes claramente independentes, conforme descrito por VIANA et al., 2008. Essas ferramentas são amplamente utilizadas devido à disponibilidade de software e sem um conhecimento prévio detalhado das fontes e dos perfis de origem.

Uma ferramenta PMF é geralmente aplicada à matriz de dados e os resultados são normalizados para encontrar componentes com interpretações físicas e a concentração de cada fonte em cada partícula amostrada, enquanto o PCA é aplicado à matriz de dados e os componentes principais padronizados são rotacionados, para identificar possíveis fontes (CHAVENT et al., 2009). Modelos de análise de componentes principais (PCA) e trajetórias de massas de ar (HYSPLIT) têm sido utilizados como elos, pois permitem avaliar a correlação entre os principais componentes do aerossol e as fontes prováveis (naturais e / ou antrópicas) (ZHANG et al. , 2013; URBANČOK et al., 2017). O modelo de trajetória de massa de ar retrógradas HYSPLIT contribui para a identificação de fontes de poluição de longa distância.

A ciência da medição, denominada metrologia (VIM, 2012) tem como foco promover a confiabilidade, credibilidade, universalidade e qualidade das medidas. A abrangência da metrologia é imensa envolvendo áreas da indústria, comércio, saúde, segurança, defesa e meio ambiente e é intrínseca a processos de tomada de decisão. Segundo o Bureau Internacional de Pesos e Medidas (BIPM, 1998), estima-se que cerca de 4 a 6% do PIB nacional dos países industrializados sejam dedicados aos processos de medição. Estima-se que se investem 80 bilhões de euros (ou 1% do PIB) em medições na Europa (WILIANS, 2002).

A respeito das medições químicas grandes mudanças vêm acontecendo, com iniciativas a nível internacional, coordenadas pelo BIPM no que tange a melhoria dos sistemas de medição em todo o mundo, buscando garantir resultados precisos e comparáveis e ainda pelos demais organismos e entidades responsáveis pela normalização, certificação de conformidade e

qualidade. Um exemplo recente foi a formalização, durante a 26ª reunião da Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM), da decisão que tornou efetivas as definições revisadas de quatro das sete unidades de medida do Sistema Internacional de Unidades – SI: quilograma (quilograma), ampere, kelvin e mol (BIPM, 2019).

A qualidade das medições químicas é uma questão primordial, tendo em vista a influência na qualidade de vida, comércio internacional e ciências, fatores estratégicos para o desenvolvimento e sustentabilidade econômica e ambiental global.

No que tange os aerossóis atmosféricos e seus componentes, considerando a variabilidade, diversidade da composição química e ainda os processos de amostragem, há a necessidade de estimar e implementar práticas que minimizem os fatores que afetam a incerteza do resultado (visando a qualidade e confiabilidade dos resultados destas medições, uma vez que a tomada de decisões sobre a gestão da qualidade do ar é realizada com base na interpretação destes dados, o que abrange desde o processo de amostragem à etapa analítica. Desta forma é fundamental a avaliação das fontes de incerteza (EURACHEM, 2012), desempenho e adequação dos métodos com base em ferramentas estatísticas e metrológicas, objetivando a minimização das incertezas e custos analíticos, conforme reportam os estudos de ARIAS et al., 2015 e SILVA et al., 2012.

### 1.1.8 Legislações

Não existindo uma legislação mundial os padrões de qualidade do ar variam nas diferentes partes do globo, variando as legislações de região para região. Na União Europeia, os diferentes países regem-se pela Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 21 de Maio (EC, 2008). Nos Estados Unidos a Agência para a Proteção Ambiental (EPA) por meio da aprovação da Política Nacional de Ar Limpo, o “Clean Air Act” – CAA (EPA, 2019), que obriga cada estado possuir seu próprio plano de controle da poluição do ar *State Implementation Plan* (SIP), identiando os programas e ações a serem implementados em cada uma das áreas (EPA, 2019). A Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou em 2006 o *Relatório Air Quality Guidelines, an Update 2005* (Guia de Qualidade do Ar) (WHO, 2006), resultado de um esforço mundial estudo extenso que sugere novos padrões de qualidade do ar a serem adotados.

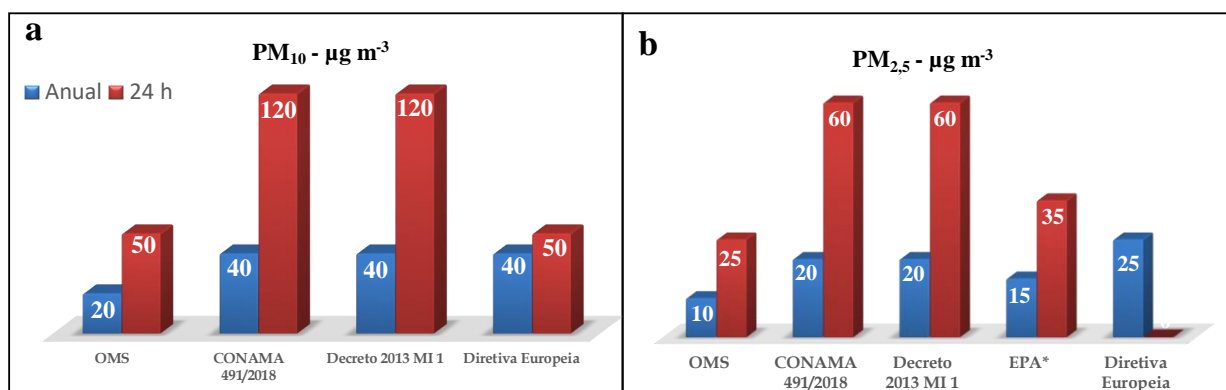
No Brasil os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 491/2018 (BRASIL, 2019b), que revogou e substituiu a Resolução CONAMA nº 3/1990 (BRASIL, 2019a). Os parâmetros regulamentados pela legislação ambiental são os seguintes: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis (PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>), dióxido de

enxofre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), ozônio (O<sub>3</sub>), dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>) e o destaque foi a inclusão de chumbo (Pb).

No âmbito do Estado de São Paulo, os dados sobre a qualidade do ar são de responsabilidade da CETESB e baseados na Resolução CONAMA nº 491/2018 e no Decreto 59.113/2013 (SÃO PAULO, 2013) de abril de 2013, que estabelece Novos Padrões de Qualidade do Ar e dá providências correlatas.

A **Figura 3** apresenta a comparação das principais legislações mundiais e nacionais vigentes para os parâmetros PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>, concentração anual e diária preconizadas.

**Figura 3** – Gráfico comparativo das legislações vigentes para os parâmetros a) PM<sub>10</sub> e b) PM<sub>2,5</sub>



### 1.1.9 Impactos dos aerossóis na saúde pública

Têm sido realizados inúmeros estudos a fim de investigar o efeito dos aerossóis no funcionamento dos sistemas biológicos e, em particular, o impacto na saúde humana, principalmente devido à inalação das partículas de menor dimensão (WANG et al., 2015; VORMITTAG et al., 2013). O tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial danoso à saúde, conforme apresentado em recente estudo do impacto da poluição atmosférica na saúde pública no estado de São Paulo, demonstrando relação entre o nível de PM<sub>2,5</sub> e a taxa de mortalidade. Segundo os dados, Cubatão, Osasco, Araçatuba, São José do Rio Preto, Araraquara e São Carlos apresentaram os maiores níveis de PM<sub>2,5</sub> e, conseqüentemente, o maior risco de morte (VORMITTAG et al., 2013).

Aerossóis têm efeitos diretos na saúde humana, causando amplos impactos econômicos (VORMITTAG et al., 2018). A exposição a partículas transportadas pelo ar tem sido associada a várias doenças, como eventos cardiovasculares (POPE et al., 2004; MILLER et al., 2007), inflamação pulmonar pela deposição de partículas nos alvéolos ou brônquios (RAJA et al., 2010), bronquite, asma e outras doenças respiratórias (CANÇADO et al., 2006), câncer de pulmão (HAMRA et al., 2014), além de uma associação mais recente ao aumento do risco de

diabetes pela exposição a partículas de  $PM_{2,5}$  (BOWE et al., 2018; Riant et al., 2018) e também afetar a inteligência cognitiva segundo estudo recente (ZHANG et al., 2018). Este estudo refere que o efeito da poluição é pior nos idosos e para pessoas com baixa escolaridade, uma vez que normalmente exercem trabalhos braçais em áreas externas. O estudo sugere também, que a poluição aumenta o risco de doenças degenerativas como Alzheimer e outras formas de demência, uma vez que muitos poluentes afetam diretamente a química do cérebro, acarretando um impacto psicológico, aumento o risco de depressão.

Considerando a distribuição das causas no Estado de SP, 32 % do total de internações foram atribuídas a poluição no ano de 2011, somando 68 499 internações, das quais 38% se apresentaram como doenças respiratórias seguidas de 33% relativas a doenças cardiovasculares, havendo regiões metropolitanas em que prevalece a doença respiratória em crianças (VORMITTAG et al., 2013).

De acordo com os dados publicados pelo Instituto Saúde e Sustentabilidade (VORMITTAG et al., 2013), demonstrou-se que as médias de  $PM_{2,5}$  de todos os anos e de todas as estações do estado situaram-se acima do padrão de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  estabelecido pela OMS, a maioria entre  $20$  e  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em números absolutos, em 2011 vinte e nove municípios (com estações) apresentaram médias anuais de  $PM_{2,5}$  acima do padrão da OMS, dos quais 21 situaram-se acima de  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  e 11 estiveram acima ou igual aos níveis do município de São Paulo ( $PM_{2,5} = 22,17 \mu\text{g m}^{-3}$ ), entre os quais estão incluído: Cubatão, Santos e São José do Rio Preto. Considerando todos os anos de estudo, 2006 a 2011, somou 99 084 óbitos, a partir da publicação do Guia da OMS com os novos padrões a serem seguidos (WHO, 2005).

O litoral brasileiro possui aproximadamente 8 500 km de costa, contando com cerca de 2000 praias distribuídas por 395 municípios, em 17 estados banhados pelo oceano Atlântico, onde se localizam 16 das 28 regiões metropolitanas, conforme apresentado pelo Plano nacional de Gerenciamento Costeiro de 2014. Dados da última contagem, Censo 2010 (IBGE, 2010), indicam uma população de 43 milhões de habitantes residentes na zona costeira, cerca de 20% da população total, dos quais pouco mais de 1,6 milhões habitam a Região Metropolitana da Baixada Santista, a que apresentou maiores médias anuais de  $PM_{2,5}$  no período 2006-2011, visto a influência de Cubatão e ainda a maior porcentagem de internação por câncer em 2011, 6% atribuíveis a poluição (VORMITTAG et al., 2013).

Os componentes hidrossolúveis também podem ser correlacionados a eventuais efeitos saúde humana, conforme reportou o estudo de Ferreira et al., 2016 no qual foi realizado associações com admissões hospitalares por doenças circulatórias em uma cidade de médio porte no Brasil (São José do Campos, SP), nos anos de 2010 a 2011. Segundo o estudo os riscos

de hospitalização aumentaram 23,5% e 12,8% por  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  de  $\text{PM}_{10-2,5}$  e  $\text{PM}_{10}$ , respectivamente. O  $\text{PM}_{2,5}$  exibiu uma associação significativa com doenças do aparelho circulatório, tendo o risco de hospitalização aumentado em 19,6% por  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Em relação aos íons;  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  exibiram padrões de risco específicos, de acordo com os resultados investigados. Referentes aos componentes  $\text{PM}_{10-2,5}$ , associações positivas e estatisticamente significativas foram identificadas entre  $\text{SO}_4^{2-}$  e doenças respiratórias e entre  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{K}^+$  e doenças circulatórias. Em relação ao  $\text{PM}_{2,5}$ , apenas  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$  atenderam às condições estabelecidas para estimativas válidas, sendo que  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  associaram-se ao risco de internação por doenças circulatórias e o  $\text{K}^+$  associou-se às duas causas de internação. No geral,  $\text{SO}_4^{2-}$  em  $\text{PM}_{10-2,5}$  e  $\text{K}^+$  no  $\text{PM}_{2,5}$  foram associados ao aumento do risco de internações devido a ambos os tipos de doenças (FERREIRA et al., 2016).

Aerossóis biogênicos primários como fungos e grãos de pólen e sua interação com outros elementos foi investigada anteriormente, vários estudos evidenciaram que poluição do ar pode carrear grãos de pólen, favorecendo sua descida e aumentando sua porcentagem em ar respirável, promovendo alergias e asma em pessoas vivendo em áreas altamente poluídas (BEHRENDT e BECKER, 2001; CHEHREGANI et al., 2003; D'AMATO, 2011). As interações entre pólen e outros materiais poluentes, como esporos de fungos e bactérias, também foram investigados (BEHRENDT et al., 1997; SAWIDIS, 1997; OKUYAMA et al., 2007).

Durante a estação floral, plantas anemófilas, as quais a polinização ocorre pelo vento, liberam grandes quantidades de grãos pólen aerodinâmico na atmosfera que desencadeiam reações respiratórias alérgicas. Um aumento epidêmico na prevalência desse pólen relacionadas a doenças respiratórias alérgicas são relatadas com 10 e 30% dos população atualmente afetada (RING, 2012). Este fenômeno foi associado à interação entre o pólen transportado pelo ar alérgenos, poluentes e sistema imunológico (RING, 2012).

Sabe-se que a alergia resulta da interação entre a predisposição genética e exposição a alérgenos e adjuvantes cofatores ambientais que levam à sensibilização alérgica (TRAIDL-HOFFMANN et al., 2009). Uma atenção crescente tem sido dedicada a efeitos adversos da PM inalável ( $\text{PM}_{10}$ ) na saúde respiratória (OMS, 2013b). Alguns estudos mostraram que o PM pode se apegar a grãos de pólen no ar e induzem modificações em sua morfologia (DUQUE et al., 2013; GUEDES et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2012; OKUYAMA et al., 2007).

O estudo de DUQUE et al. (2013) demonstrou que o grão de pólen presente no ar atmosférico possuía partículas minerais aderidas à sua parede e observou diferenças da composição elementar estatisticamente significativas nas paredes do pólen presente no ar

quando comparado ao pólen coletado diretamente da flor, o que corrobora com os resultados observados no presente estudo. No entanto, um entendimento completo da interação complexa entre PM e grãos de pólen no ar e suas ainda falta a influência da polinose, popularmente conhecida como alergia ao pólen (RIBEIRO et al., 2015).

Partículas adsorvidas no pólen grãos provavelmente atuarão como coadjuvantes para modificar o microambiente em que os alérgenos são liberados do pólen e facilitam o acesso alérgenos aos antígenos presentes nas células, intensificando os processos inflamatórios (LE SOUEF, 2009; TRIDL-HOFFMANN et al., 2009). O grau dessas reações pode depender das características físicas do material particulado e da toxicidade de sua composição química.

Neste sentido é imperativo o conhecimento, controle, avaliação e caracterização de aerossóis tanto de centros urbanos de regiões densamente industrializadas, como de regiões costeiras visto a influência do *spray* oceânico, relacionando-os com parâmetros meteorológicos, biogeoquímicos e fotoquímicos para elucidar as características dos aerossóis e revelar suas fontes e potenciais efeitos.



## 2. OBJETIVOS

O presente estudo objetivou a caracterização físico-química de aerossol atmosférico urbano ( $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ) das cidades de São José do Rio Preto e de Araraquara e a correlação, dos resultados obtidos com dados meteorológicos, por análise multivariada, com trajetórias de massas de ar, para apontamento das possíveis fontes emissoras.

### 2.1 Objetivos específicos

1. Construção de amostrador de baixo custo do tipo Gent e da estação de coleta de aerossóis atmosféricos;
2. Realização das campanhas de coleta de aerossol urbano na cidade de São José do Rio Preto e de Araraquara;
3. Caracterizações do aerossol coletado, pelas análises:
  - 3.1 Gravimétrica – perfil mássico
  - 3.2 Elementar Direta por WD-XRF e EDS – perfil elementar
  - 3.3 MEV– FEG-EDS - Morfo-estrutural e elementar
  - 3.4 Cromatografia iônica – fração hidrossolúvel
4. Obtenção e avaliação dos parâmetros meteorológicos: temperatura, umidade, velocidade do vento e precipitação ao longo dos períodos de coleta.
5. Correlação por análise multivariada (análise de componente principal) dos resultados:
  - 5.1 De Análise gravimétrica (perfil mássico) e WD-XRF, com parâmetros meteorológicos para campanha de São José do Rio Preto;
  - 5.2 De cromatografia iônica (fração hidrossolúvel), com parâmetros meteorológicos, perfil mássico, gases e parâmetros precursores de aerossóis secundários ( $NO_x$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ , radiação solar global e radiação ultravioleta), para as duas campanhas.
6. Avaliação e correlações dos resultados obtidos com a origem e direção das massas de ar, pelo modelo *HYSPLIT*.
7. Apontamento das prováveis fontes emissoras dos componentes dos aerossóis coletados.

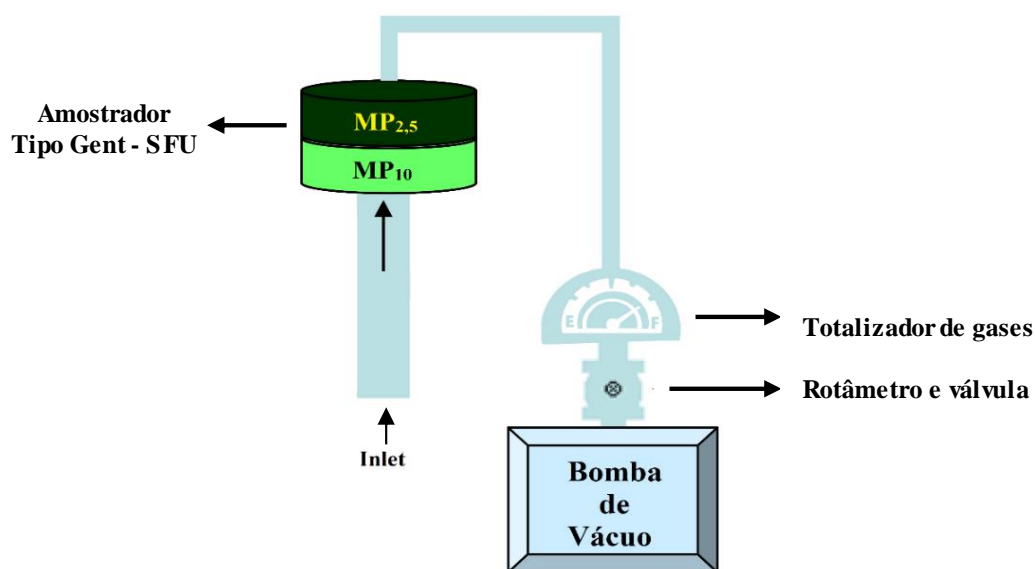
### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Processo de amostragem

##### 3.1.1 Amostrador

Foi utilizado um amostrador de baixo volume do Tipo *Gent* com entrada de  $PM_{10}$ , equipado com uma SFU (*stacked filter unit*) com capacidade para 2 filtros, confeccionado para utilização proposta de estudo supracitada. O sistema de amostragem, além do amostrador do Tipo *Gent* é composto por bomba de vácuo, rotâmetro (controle de volume de ar amostrado) e totalizador de gases, conforme modelo esquemático apresentado na **Figura 4**.

**Figura 4** - Esquema do sistema de amostragem completo



Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2008)

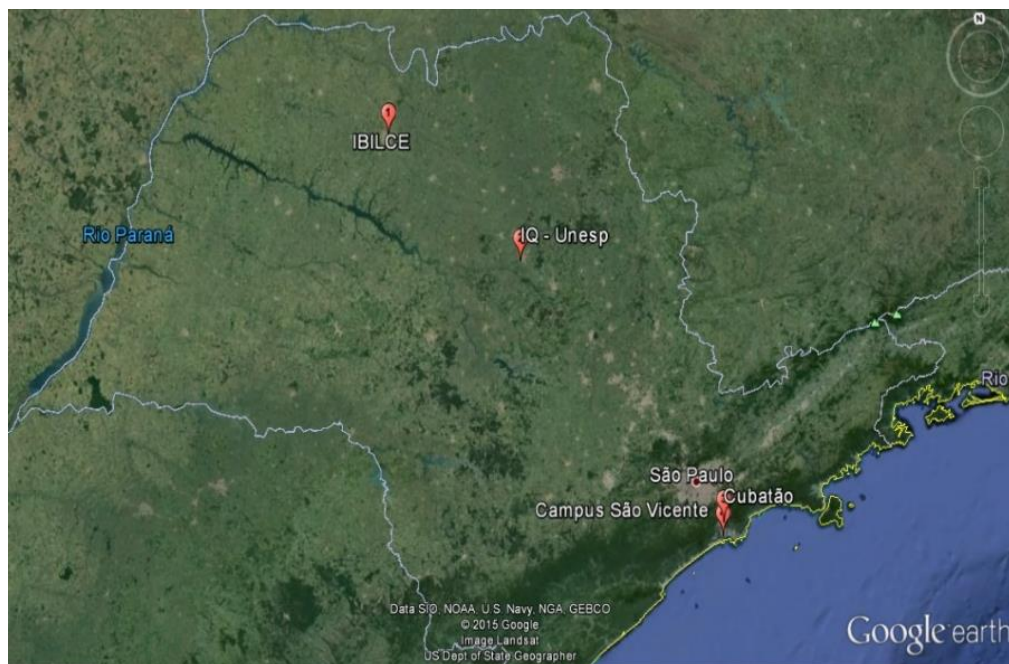
O amostrador de baixo custo do tipo *Gent* e estação de coleta foram construídos por meio de uma parceria com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, INPE, São José dos Campos, SP cujo projeto foi baseado nos trabalhos pioneiros de MAENHAUT et al., 1993 e HOPKE et al., 1997.

Os detalhes do processo de construção do amostrador e da estação de coleta utilizados estão apresentados em o manuscrito em fase de revisão, submetido ao periódico *Journal of Chemical Education*, e em atendimento as normas da revista estes não puderam ser apresentados antes da efetivação da publicação. As imagens do amostrador e da estação de coleta são apresentados no **APÊNDICE F**.

### 3.1.2 Locais de coleta

Foram realizadas duas campanhas de coleta no interior do estado de São Paulo, noroeste e centro, conforme pode ser visualizado na **Figura 5**.

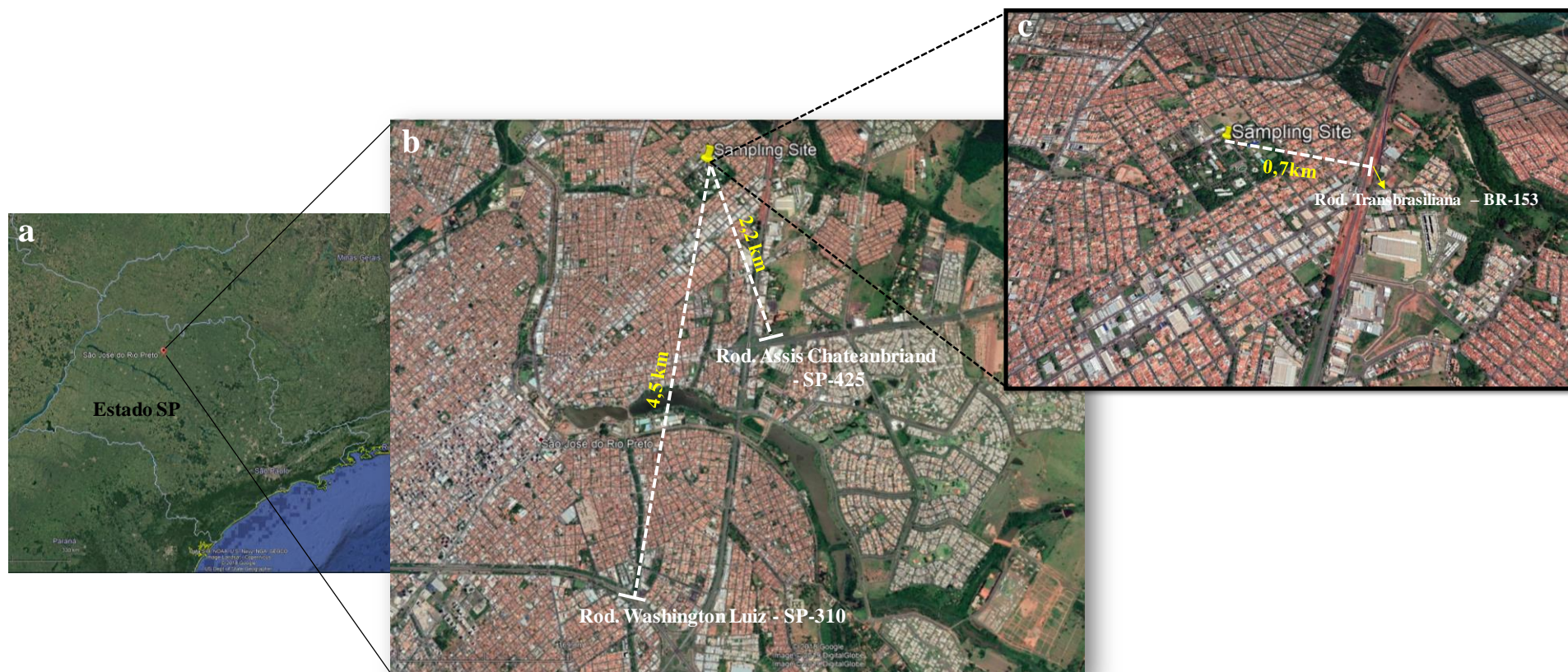
**Figura 5** - Mapa do estado de São Paulo – locais de coleta



A 1ª campanha foi realizada entre 13 de março de 2017 a 09 junho de 2017, com coletas realizadas de segunda a sexta, nas dependências do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, IBILCE/UNESP (20°47'03.1"S, 49°21'38.9"W) na cidade de São José do Rio Preto, com aproximadamente 450.000 habitantes em uma área de 431.944 km<sup>2</sup>, com cerca de 93% da população vivendo em áreas urbanas. A cidade fica em uma região agroindustrial, no noroeste do estado de São Paulo, como pode ser visto no mapa apresentado na **Figura 6**. Trata-se de uma cidade com tráfego intenso, possuindo uma frota de cerca de 390.000 veículos automotores (IBGE, 2018).

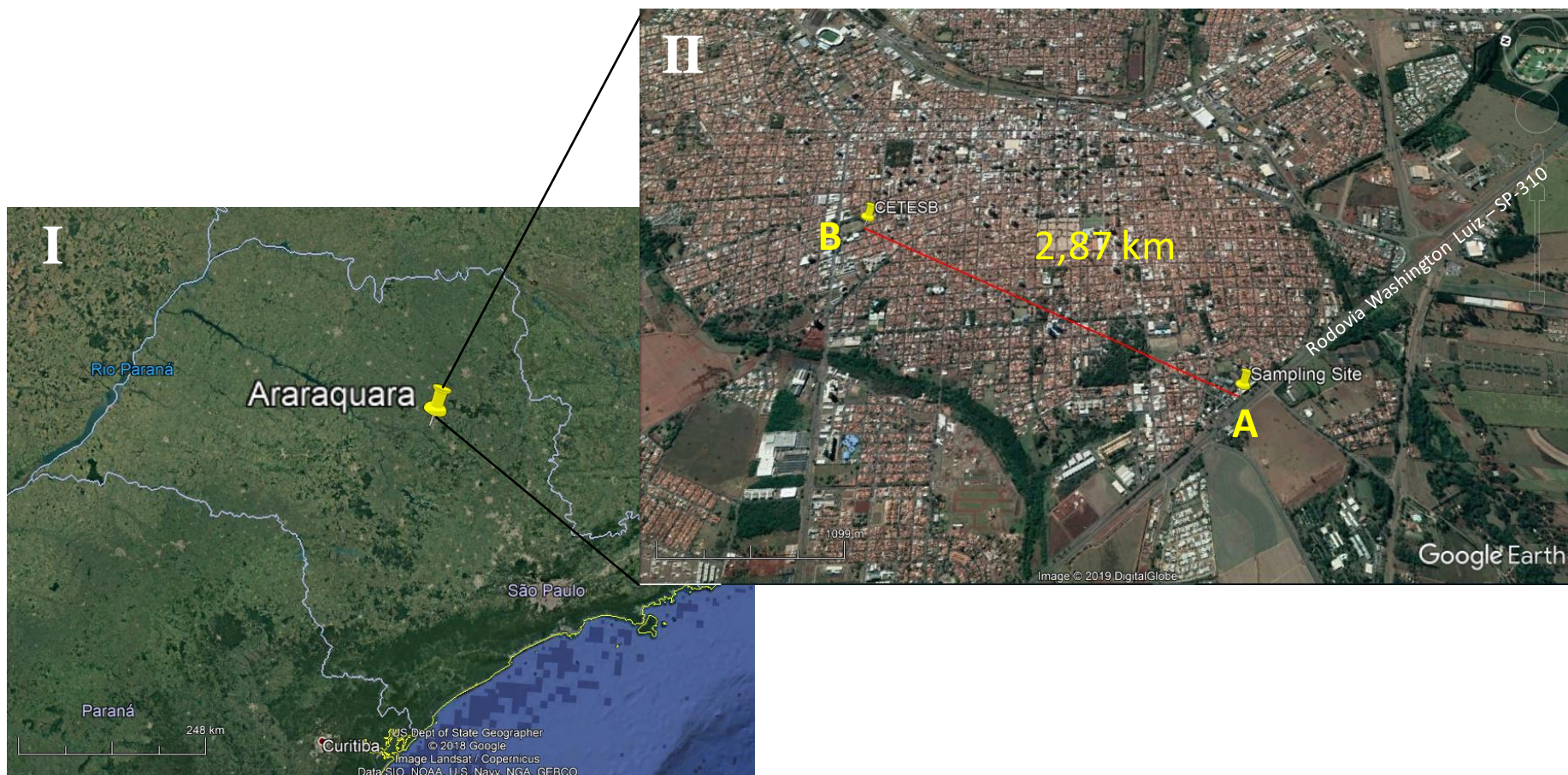
A 2ª campanha foi realizada no período de 09 de novembro de 2017 a 10 de outubro de 2018, em dias aleatórios, pelo menor 3 vezes por semana, nas dependências do Instituto de Química – IQ, UNESP Araraquara (21°80'77.54" S; 48°19'22.50" W), ponto de coleta ilustrado nos mapas da **Figura 7**, distância da estação da Cetesb apontada. Trata-se de área urbana densamente povoada, com população estimada em mais de 236 000 habitantes, área territorial 1.003,625 km<sup>2</sup> com 97% população em áreas urbana.

**Figura 6** – Local de realização da 1ª campanha de coleta - Mapas: (a) do estado de São Paulo; (b) de São José do Rio Preto, local de coleta (pino amarelo) e (c) zoom do ponto de coleta. Distâncias correspondentes ao ponto de coleta: 0,7 km (Rod. Transbrasiliana, 2,2 km (Rod. Assis Chateaubriand - SP 425) e 4,5 km (Rod. Washington Luis - SP-310).



Fonte: Google Earth®.

**Figura 7** – Local de realização da 2ª campanha de coleta - Mapas: (I) do estado de São Paulo; (II) de Araraquara. Local de coleta (pino amarelo). Rodovia Washington Luis - SP-310 tangente ao ponto de coleta.



Fonte: Google Earth®.

### 3.1.3 Procedimento de amostragem

As coletas foram realizadas de acordo com o Protocolo para Coleta de Partículas Atmosféricas (INPE, 2013), com início fixado entre 8h e 9h da manhã, salvo intercorrências inerentes ao processo. Foi elaborado um procedimento operacional padrão, visando a uniformização e padronização do procedimento de coleta sob a revisão da equipe portuguesa, o qual foi seguido e está apresentado no **APÊNDICE A**.

Foram empregados no processo de coleta, filtros do tipo Membrana de policarbonato Nuclepore® com 47 mm de diâmetro, com porosidade 8,0 e 0,4  $\mu\text{m}$ , para coleta da fração grosseira ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ) e da fina do aerossol ( $\text{PM}_{2,5}$ ), respectivamente. O equipamento foi instalado a 1,60 metros acima do solo e operado com uma vazão média de  $16 \text{ L min}^{-1}$  (MAENHAUT et al., 1993; HOPKE et al., 1997, ILLI et al., 2017). O período de coleta foi 24 horas, havendo algumas variações em dias pontuais em função das condições meteorológicas e de fatores de logística.

A escolha deste tipo de filtros foi realizada com base em recomendações da EPA (U.S. EPA, 2004) e de organismos europeus (ten BRINK, 2004), em termos de adequação à recolha de aerossóis e posterior análise química elementar dos constituintes majoritários da fração hidrossolúvel, além de íons metálicos potencialmente tóxicos (TOLIS et al., 2015, PERRINO et al., 2013), entre outros elementos.

O manuseio dos filtros antes e após coleta, foram realizados, portando luvas e pinça com revestimento plástico, em ambiente limpo (capela). As placas de petri, utilizadas para a armazenagem e transporte dos filtros, antes de seu uso foram lavadas em água do tipo MiliQ®, por 40 min em aparelho de ultrassom, sendo alocadas em sacos plásticos estéreis (tipo *zip-lock*) e secas em capela com exaustão. O local de manuseio e pesagem dos filtros foi diariamente limpo com pano úmido, para minimizar a contaminação por particulado e poeira do local.

## 3.2 Técnicas de Caracterização

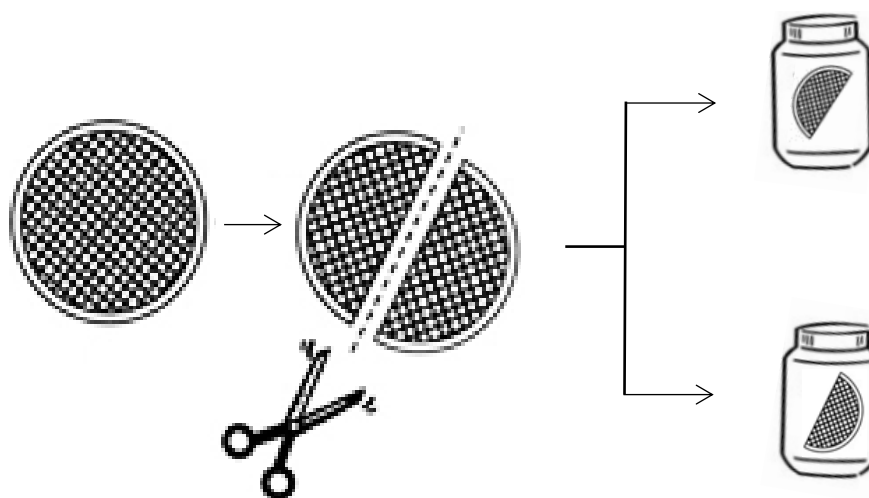
### 3.2.1 Concentração material particulado – método gravimétrico

A concentração do material particulado foi determinada por meio de análise gravimétrica, objetivando a obtenção do perfil mássico, pois trata-se da técnica mais comumente utilizada para quantificação de concentração de partículas presentes nos filtros, além de configurar-se um procedimento simples. Foram obtidos 45 amostras por fração em Rio Preto e 52 em Araraquara.

O processo consiste na pesagem dos filtros pré e pós coleta, no qual os filtros inicialmente são alocados em uma dessecador para equilibrar a umidade (processo de desumidificação), anteriormente as pesagens, por um período mínimo de 24h. As pesagens foram realizadas em condições de repetibilidade ( $n>3$ ), visando minimizar a incerteza da massa, obtendo-se a média aritmética das replicatas. Foi estabelecido como critério para a diferença entre as pesagens diferenças de até 0,05 mg, caso ultrapassassem novas pesagens foram realizadas e se necessário retornavam ao dessecador por mais 8h. Foi utilizada uma balança analítica da marca Metler Toletto, modelo AG 245 com resolução 0,01 mg. A concentração mássica de partículas no ar foi expressa em  $\mu\text{g m}^{-3}$  (ABNT, 1997).

Após a coleta, seguindo procedimento descrito SILVA et al., 2012, os filtros foram então divididos ao meio, conforme ilustrado no esquema apresentado na **Figura 8**, e armazenados em placas de Petri de base retangular de poliestireno (51×76) mm da Millipore™, devidamente seladas e congeladas até que as outras análises fossem realizadas.

**Figura 8** - Esquema de divisão de filtros e armazenamento dos filtros



Fonte: Adaptado de SILVA et al., 2012

### 3.2.2 Caracterização morfológica e química do aerossol

#### 3.2.2.1 WD-XRF

Para caracterização elementar dos aerossóis foi utilizado o equipamento Perform-X ARL (Thermo Fischer, Madison, WI, USA) Wavelength Dispersive - X-ray fluorescence (WD-XRF), para análise direta dos filtros pós-coleta. As condições de operação do instrumento e processo de autocalibração para essas análises foram baseadas no trabalho de BABOS et al., 2018. Foi utilizada a abordagem semi-quantitativa para determinação dos elementos presentes nas amostras com porta amostra 10 mm de diâmetro utilizando o software UniQuant Analysis

Report, RTI INTERNATIONAL, 3040 Cornwallis Road. Equipamento disponível no Laboratório do Grupo GAIA, da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos.

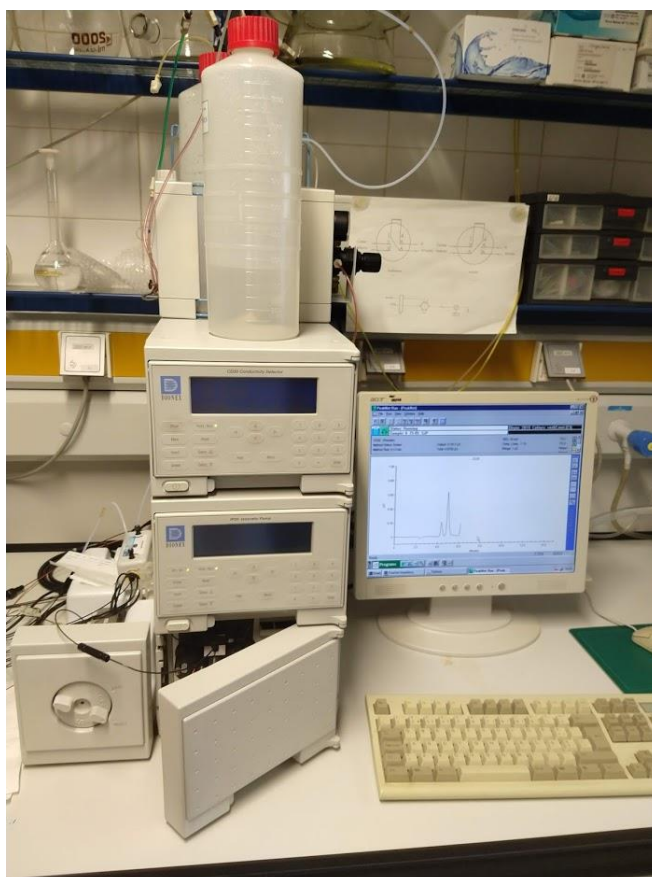
### 3.2.2.2 Fração iônica hidrossolúvel

Uma das metades do filtro foi descongelada antes do processo de extração da fração iônica solúvel. Foi alocada em frasco de polipropileno com adição de quantidade apropriada de água ultrapura obtida de um aparelho Mili-Q®, submetida a ultrassom, a  $(25 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , por  $(45 \pm 2)$  minutos (RODRIGUES et al., 2015; ARIAS et al 2013; SILVA et al., 2012; NUNES et al., 2005). Após este processo o extrato foi filtrado em filtro de celulose (lavado) e submetido a análise por cromatografia iônica, de cátions e ânions.

Esta etapa de análise foi realizada nas dependências do Laboratório de Química Eletroanalítica e Ambiental, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Portugal, no período de maio a junho de 2019.

Para a análise dos cátions foi utilizado um Cromatógrafo Dionex DX- 500, composto por bomba isocrática (Dionex, IP20), com detector condutimétrico, detector CD20 da Dionex e supressor catiônico CSRS ®-II 4-mm, imagem apresentada na **Figura 9**.

**Figura 9** – Cromatógrafo Iônico – Dionex DX 500

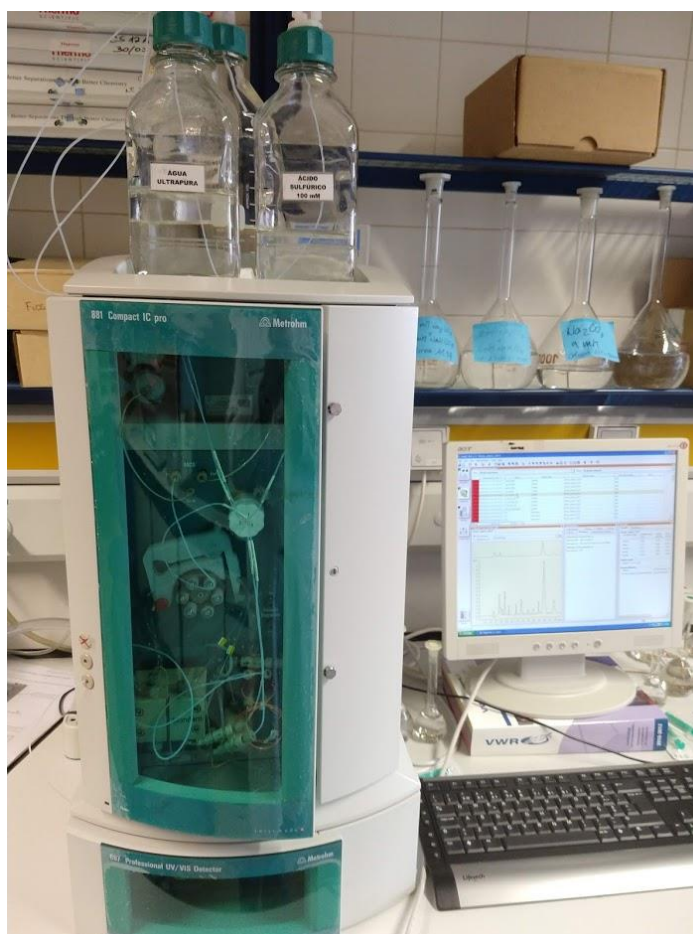




A composição do eluente foi uma solução de ácido metanosulfônico,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  de concentração  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , com fluxo de  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . As injeções foram efetuadas com seringas de plástico, utilizando do loop adequado ( $25 \mu\text{L}$ ). Foram empregadas pré-coluna e uma coluna Dionex IonPac<sup>TM</sup> CS12A (Thermo Scientific<sup>TM</sup>) para a determinação de íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , (ALMEIDA et al., 2015). A aquisição de dados foi realizada pelo Software PeakNet.

A análise dos ânions foi realizada simultaneamente à dos cátions utilizando um Cromatógrafo Metrohm 881 Compact IC pro, com detector condutimétrico IC Professional Detector e supressor químico tipo “*packed-bed*” (solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $100 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e como eluente solução tamponante de  $3,5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 / 1,0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$ . Foram empregadas pré-coluna e coluna modelo Dionex IonPac<sup>TM</sup> AS14 (Thermo Scientific<sup>TM</sup>) e um *loop* de  $100 \mu\text{L}$ , para determinação dos ânions  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e Oxalato. Para aquisição e tratamento de dados foi utilizado o software MagIC Net <sup>TM</sup>Imagem do equipamento apresentado na **Figura 10**.

**Figura 10** – Cromatógrafo Iônico – Metrohm 881 Compact IC pro



As curvas analíticas foram construídas em todos os dias de análises, por quatro pontos equidistantes e padrões preparados por gravimetria, nos intervalos de concentração descritos a seguir.

- Cátions:  $\text{Na}^+$ : 50 a 700  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ : 100 a 1400  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ : 20 a 280  $\mu\text{g L}^{-1}$ .
- Ânions:  $\text{Cl}^-$  e  $\text{NO}_3^-$ : 200 a 1400  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ : 100 a 700  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

### 3.2.2.3 Microscopia eletrônica de alta resolução de emissão por campo (MEV-FEG)

Para a obtenção de imagens e análise química foi empregado o equipamento MEV-FEG-EDS, da marca JEOL, modelo JSM-7500F, com software de operação PC-SEM v 2,1,0,3, equipado com detector de elétrons secundário, retroespalhados e análise química (*energy dispersive spectroscopy* - EDS) da marca Thermo Scientific, modelo Ultra Dry, com software de operação NSS 2, disponível no laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Feixe Duplo, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Protocolos para Nanotecnologia (CCDPN-SisNano), Instituto de Química, IQ UNESP.

### 3.3 Abordagem quimiométrica

A avaliação quimiométrica da correlação potencial entre os elementos identificados pelas técnicas de WD-XRF e Cromatografia Iônica, com a concentração de massa de partículas, parâmetros meteorológicos, gases e parâmetros precursores de aerossóis secundários, foi realizada por meio da análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) (CRUZ et al., 2019) usando o software Statistica 8.0.360 (STATISTICA, 2007) com um aplicativo da distância euclidiana para medições de dissimilaridade entre pares de variáveis (ANDERBERG, 1973; SPATH, 1980; ÄIJÄLÄ, et al., 2017).

Os parâmetros meteorológicos, umidade relativa do ar (UR), temperatura (T), velocidade do vento (WS) e concentração dos gases  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  foram obtidos por meio da CETESB, pela plataforma QUALAR (CETESB, 2019) para as duas cidades. Para São José do Rio Preto, foi obtido também os dados de radiação solar global (RADG) e radiação ultravioleta (RADUV), não monitorado pela estação da CETESB em Araraquara. Os dados de precipitação acumulada (PPT) foram obtidos em São José do Rio Preto, no SEMAE (Serviço Municipal Autônomo de Água e Esgoto) e em Araraquara no DAAE (Departamento Autônomo de Água e Esgotos).

### 3.4 Modelo de trajetórias de massas de ar

Foi utilizado o modelo HYSPLIT (Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory), versão 4.0, desenvolvido pela NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), com detalhes apresentados nos estudos de DRAXLER, R.R; ROLPH, G.D.2003; STEIN, A.F., 2015). As trajetórias foram obtidas por meio da plataforma READY READY - *Real-time Environmental Applications and Display sYstem* - (ROLPH G., 2017). O modelo possui capacidade de realizar cálculos de trajetórias simples até dispersão complexa e simulações de deposição.

Para obtenção das retrotrajetórias foram utilizados dados do GDAS (*Global Data Assimilation System*), as coordenadas geográficas utilizadas para São José do Rio Preto foram: latitude 20° 78' 20"S e longitude 49° 36' 00"W e para Araraquara: latitude :21° 80' 77.54"S e longitude -48° 19'22.50"W, ambas para as altitudes (1,6; 100 e 200 m), tomando por base o comportamento 96 h antes do dia da coleta. A hora de chegada da massa de ar, foi indicado o horário de início da coleta no dia.

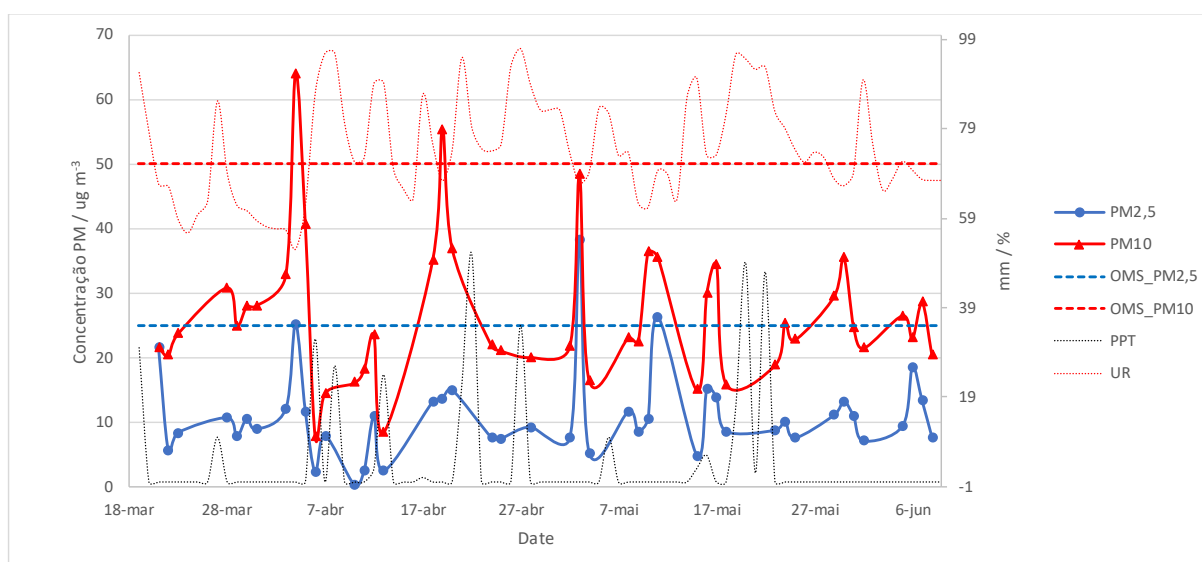
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 1ª Campanha – São José do Rio Preto, SP– IBILCE – UNESP

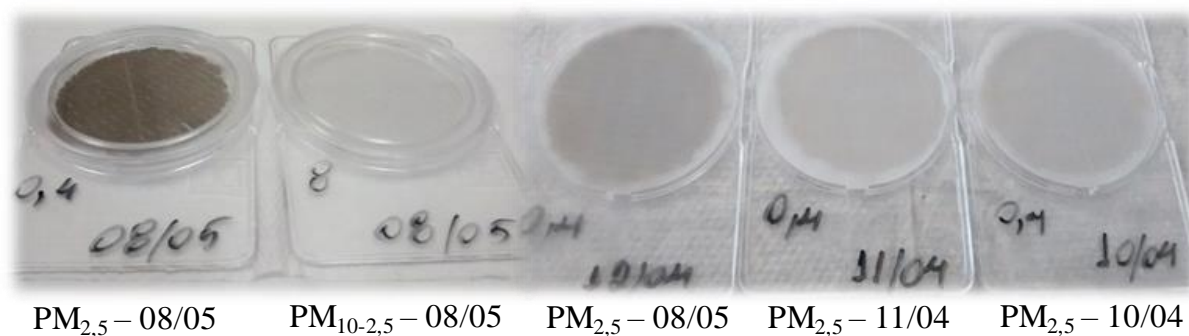
#### 4.1.1 Análise Gravimétrica

O perfil mássico foi obtido por meio da diferença da massa antes e depois da coleta do aerossol ( $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ ) na cidade de São José do Rio Preto, o qual é apresentado na **Figura 11**. A análise do perfil apresentado demonstrou que na massa de aerossol predominou a fração  $PM_{10}$  (obtidas pela soma das massas das frações  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$ ), aqui apresentados apenas para comparação com os valores padrão que a OMS recomenda (WHO, 2005).

**Figura 11** - Perfil mássico do aerossol e dados meteorológicos, 1ª campanha S.J. Rio Preto. Linhas tracejadas, valores máximos segundo a OMS; precipitação acumulada (PPT) e umidade relativa (UR).



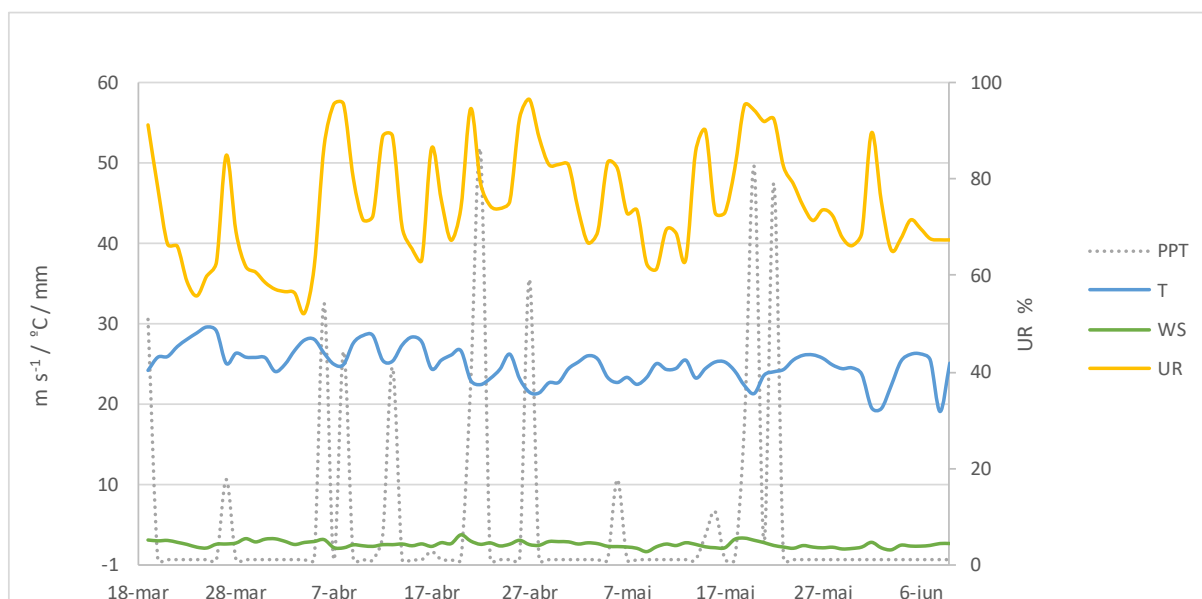
Após a coleta, alguns filtros apresentaram uma coloração escura, embora algumas diferenças de intensidade de coloração do filtro foram notadas ao longo da campanha. Estas diferenças de coloração foram observadas na maior parte para a fração fina,  $PM_{2,5}$  dado que estão relacionadas com a quantidade de *black carbon* presente (TOLIS et al., 2015), **Figura 12**.

**Figura 12** - filtros pós coletas, alojados em placas de Petri

Em relação aos valores máximos diários, pode-se observar que os valores de  $PM_{10}$  ultrapassaram o valor máximo de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  (linha tracejada vermelha), valor preconizado pela OMS (WHO, 2005) em dois dias (03 e 19 de abril de 2017), com valores de  $64$  e  $56 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Em 04/abril o efeito também foi observado para a fração fina, tendo excedido o valor máximo estabelecido pela OMS. Este resultado pode ser explicado pelo funcionamento preventivo dos geradores presentes no campus. Porém em 19/abril não pode ser relacionado com ocorrências a nível local, mas, provavelmente, devido ao transporte de poluentes a partir de médias ou longas distâncias, que pode ser avaliada a partir das retro trajetórias de massas de ar, como apresentado mais à frente na **Figura 22**. A discussão e correlação das retro trajetórias será apresentada, afim de definir as possíveis fontes da fração grosseira de aerossol  $PM_{10}$ .

No que diz respeito valores de  $PM_{2,5}$ , houveram três excedências ao valor recomendado pela OMS de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  (linha tracejada azul), 4 e 3 de abril e 11 de maio de 2017, com valores de  $25$ ,  $38$  e  $26 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente (não considerando a incerteza de medição). Dois dos valores, 4 de abril e 3 de maio, podem ser explicados por uma fonte local, à operação dos geradores de energia elétrica espalhados por toda a área do Campus (local de amostragem). No caso do dia 11/maio o tempo estava bastante seco, com céu claro o que favorece a concentração de poluentes na atmosfera. Nestes dias, não houve ocorrência de chuva (**Figura 13**), o que provavelmente contribuiu para a concentração de poluentes.

**Figura 13** – Dados meteorológicos do período de 21 de março a 08 junho de 2017. PPT – precipitação acumulada, T – temperatura, WS – velocidade do vento, UR - umidade relativa do ar



Durante o período de coleta total, foram registrados 12 eventos de chuva, como pode ser visualizado na **Figura 13**. Na **Figura 11**, foi possível visualizar o efeito de chuva (PPT) sobre a diminuição da concentração do material particulado presente na atmosfera em ambas as frações  $PM_{10}$  e de  $PM_{2,5}$ .

A diminuição significativa em concentrações de  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  observadas em dias de chuva pode ser avaliada como uma consequência da influência do índice (UR), umidade relativa média especialmente em dias com uma UR elevada ( $> 75\%$ ), como relatado na literatura (LI et al., 2018; HE et al., 2019). Isto pode ser explicado pela taxa de aglomeração de partículas induzida pelo aumento de UR, causada pelo aumento das forças de atração e da velocidade de aglomeração, um efeito sinérgico que promove a deposição das partículas (GONZALEZ et al., 2018). A correlação de UR com a taxa de aglomeração de partículas será discutido no item “abordagem quimiométrica”.

Na **Tabela 1** está apresentado um resumo estatístico dos resultados obtidos para esta campanha. A concentração mássica média para  $PM_{10}$ , quando comparada com os padrões recomendados pela OMS, apresentou valores acima do limite anual,  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ , mas abaixo dos valores diários,  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  (WHO, 2005). Comportamento semelhante foi observado para a fração fina ( $PM_{2,5}$ ) com valores anuais e diários de 10 e  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente, recomendados pela OMS.

**Tabela 1** - Estatística geral do perfil massivo e dados meteorológicos no período de amostragem

	PM <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	PM <sub>2,5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	T (°C)	UR <sup>1</sup> (%)	WS <sup>2</sup> (m s <sup>-1</sup> )	PPT <sup>3</sup> (mm)
<b>Média</b>	24,5	10,9	24,4	74,4	2,1	7,5
<b>Máximo</b>	64,0	38,1	29,0	96,8	3,3	51
<b>Mínimo</b>	7,8	2,2	18,6	52,2	1,1	0
<b>SD<sup>4</sup></b>	11,0	6,8	2,2	11,5	0,4	11,4
<b>CV<sup>5</sup> %</b>	41,5	62,4	8,8	15,4	18,9	3,4

<sup>1</sup> Umidade relativa, <sup>2</sup> Velocidade do vento, <sup>3</sup> Precipitação, <sup>4</sup> Desvio padrão, <sup>5</sup> Coeficiente de variação.

A presença de baixos valores médios de PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub> podem ser explicados pela alta umidade relativa do período de amostragem, UR<sub>média</sub> = 74,40%, com precipitação acumulada (PPT) de 338 mm (**Tabela 1**).

Estabelecendo uma análise comparativa com os resultados apresentados por VORMITTAG e colaboradores, (VORMITTAG et al., 2013) no documento denominado Avaliação do Impacto da Poluição Atmosférica no Estado de São Paulo sob a visão da saúde, publicado pelo Instituto Saúde e Sustentabilidade-ISS/USP, verificou-se que a média de concentração da fração fina (PM<sub>2,5</sub>) obtida nesta primeira campanha, está abaixo dos resultados apresentados naquele documento entre os anos de 2008 a 2011, assumindo o resultado obtido como média anual.

A menor média reportada por VORMITTAG e colaboradores foi 16,98 µg m<sup>-3</sup> no ano de 2009, tendo apresentado máximo 51,39 µg m<sup>-3</sup>, significativamente superior aos resultados obtidos nesta primeira campanha, como pode ser verificado nos resultados apresentados na **Tabela 1**.

Uma avaliação comparativa entre os meses de coleta, com base na concentração mássica da fração fina (PM<sub>2,5</sub>) e fração grosseira (PM<sub>10</sub>) e os dados meteorológicos são apresentados na **Tabela 2**.

**Tabela 2** – Médias mensais dos dados meteorológicos e concentração mássica de PM<sub>10</sub> e PM<sub>10</sub>

Mês	T (°C)	UR (%)	WS <sup>2</sup> (m s <sup>-1</sup> )	PPT <sup>3</sup> (mm)	PM <sub>2,5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	PM <sub>2,5</sub> /PM <sub>10</sub>
Mar	26,2	67,3	2,3	40	8,5	25,9	0,33
Abr	24,8	77,0	2,2	194	9,3	27,7	0,34
Mai	23,8	76,6	1,9	134	12,4	26,3	0,47
Jun	22,6	71,4	1,9	0	11,1	24,0	0,46

A proporção da concentração de partículas de PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub>, apresenta uma variação de 0,33 a 0,47. O mês de março, que é o fim do verão, apresentou a menor proporção, com tendência de aumento para os meses de outono, abril a junho (MUNIR, 2017). Este

comportamento foi associado com as condições atmosféricas estagnadas (XU et al., 2017), apresentando velocidade de vento reduzida e um baixo índice de precipitação.

A avaliação da proporção da concentração de partícula  $PM_{2,5}/PM_{10}$  (**Tabela 2**), juntamente com as condições ambientais locais, contribuíram para a associação dos resultados experimentais com os fatores meteorológicos e locais. Entretanto, considerando o período de amostragem curto e as possibilidades de variações sazonais, mensais e diárias aparentes destes resultados (SUN et al., 2015; XU et al., 2017; MUNIR et al., 2017), as conclusões devem ser avaliadas com cautela. Este ponto, eventualmente, pode ser considerado como uma limitação do presente estudo e, conseqüentemente, não foi possível comparar a variação sazonal de componentes do aerossol atmosférico.

Os resultados desta campanha foram comparados com os dados da estação de monitoramento oficial da qualidade do ar em São José do Rio Preto, QUALAR plataforma online da Companhia Ambiental do estado de São Paulo - CETESB (CETESB, 2018), que foram adotados como valores de referência. A eficácia do processo de amostragem foi confirmada pela diferença relativa ( $\Delta$ ) das concentrações médias diárias de  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  de  $\Delta = 8,1\%$  e  $\Delta = 16,3\%$ , respectivamente, obtidas durante o período de amostragem.

A eficiência do processo de amostragem pode ser embasada pela legislação europeia (Diretiva 2008/50 / CE), que prevê incerteza nas medições da concentração de partículas de até 25%. Este valor para a incerteza foi utilizado uma vez que a atual legislação brasileira (Brasil, 2018), não apresenta valores de incerteza associados às concentrações de  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ .

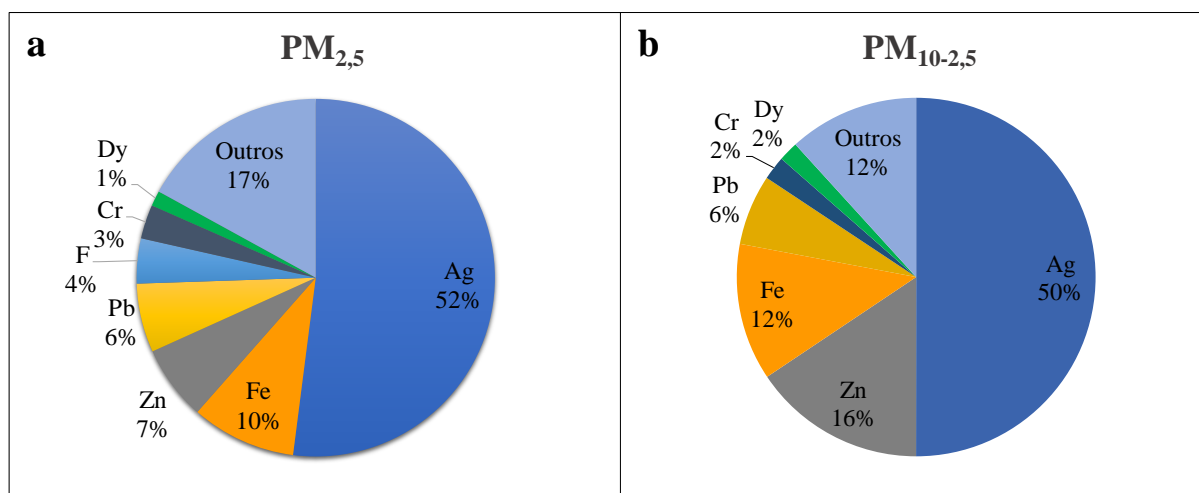
A segunda campanha, levada a cabo na cidade de Araraquara, SP, Brasil, (FRANZIN et al., 2019) com o mesmo sistema de amostragem, permitiu a validação do sistema de coleta de partículas. Esta validação foi obtida a partir da avaliação da correlação linear observada entre os resultados do presente sistema de coleta e os valores da CETESB (CETESB, 2018).

#### 4.1.2 Análise Elementar direta - WD-XRF

A composição elementar das amostras de aerossóis foi inicialmente avaliada utilizando a técnica de WD-XRF (*Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence*). Filtros brancos, idênticos aos utilizados na recolha de frações  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$  foram analisados, a fim de avaliar os elementos representativos, presentes na sua composição e para descontar os seus valores aos resultados das amostras analisadas. O resultado da análise está apresentado na **Figura 14 a e b**, filtros “brancos” utilizados na coleta da fração fina e grosseira, respectivamente.



**Figura 14** - Distribuição relativa médias dos principais componentes inorgânicos, filtros brancos  
a)  $PM_{2,5}$  e b)  $PM_{10-2,5}$



A partir da análise dos gráficos apresentados na **Figura 14 a e b**, identificou-se a prata (Ag) como elemento em maior abundância, 52 e 50% respectivamente. Além da Ag, foi observado a presença principal dos elementos Fe, Zn, Pb, F e Cr que somados representam 82 e 84%, respectivamente.

Os elementos detectados nos filtros “branco” foram contemplados em todas as amostras coletadas considerados, portanto, como interferentes (o motivo será explanado à frente, nos resultados de MEV-FEG-EDS). Dessa maneira os elementos Ag, Zn, Fe, Pb, e Cr, não puderam ser considerados na avaliação da composição elementar das amostras coletadas em ambas frações além do F presente no branco, 4% apenas para a fração fina ( $PM_{2,5}$ ).

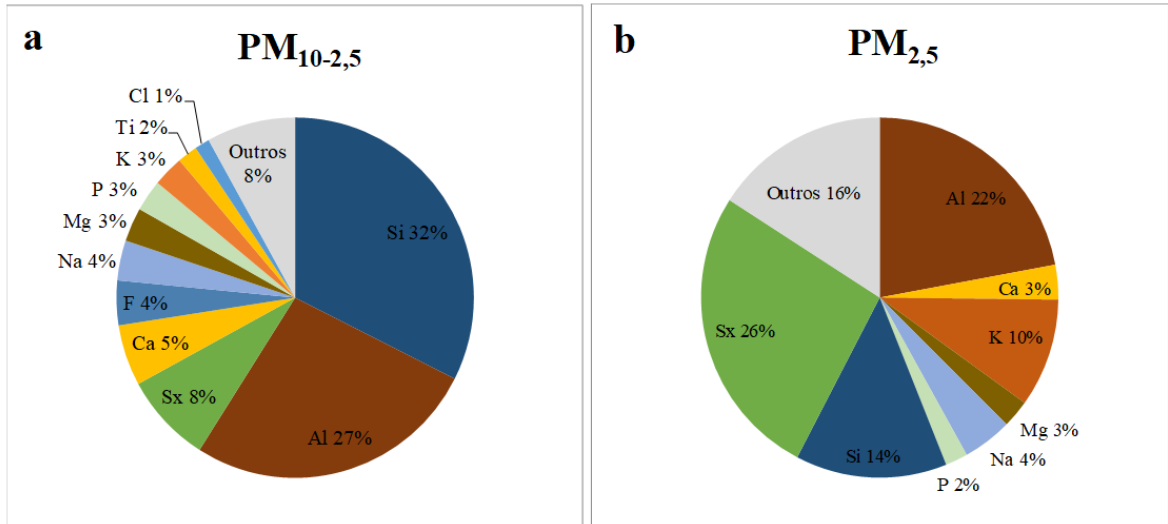
Com base no perfil mássico apresentado na **Figura 11** foram avaliados os resultados em termos de distribuição relativa dos elementos presentes nas amostras, apresentados na **Figura 15 a e b**, fração grosseira ( $PM_{10-2,5}$ ) e fina ( $PM_{2,5}$ ) respectivamente.

A análise da **Figura 15a**, demonstrou que a fração inorgânica é composta majoritariamente de Si e Al, o que representa 59%. Os elementos S, Ca, F, Na, Mg, P, K, Ti e Cl, somam cerca de 33% e outros elementos com pequenas contribuições no total de 8%. A composição elementar da fração fina, **Figura 15b**, difere da fração grosseira com Al e S sendo os elementos mais representativos da fração inorgânica (48%), seguido de Si e de K, com 14% e 10%, respectivamente.

A partir das composições elementares apresentadas na **Figura 15**, foi empregada a análise multivariada para identificar as correlações entre os elementos identificados pela técnica WD-XRF e os parâmetros meteorológicos (velocidade do vento, umidade relativa e

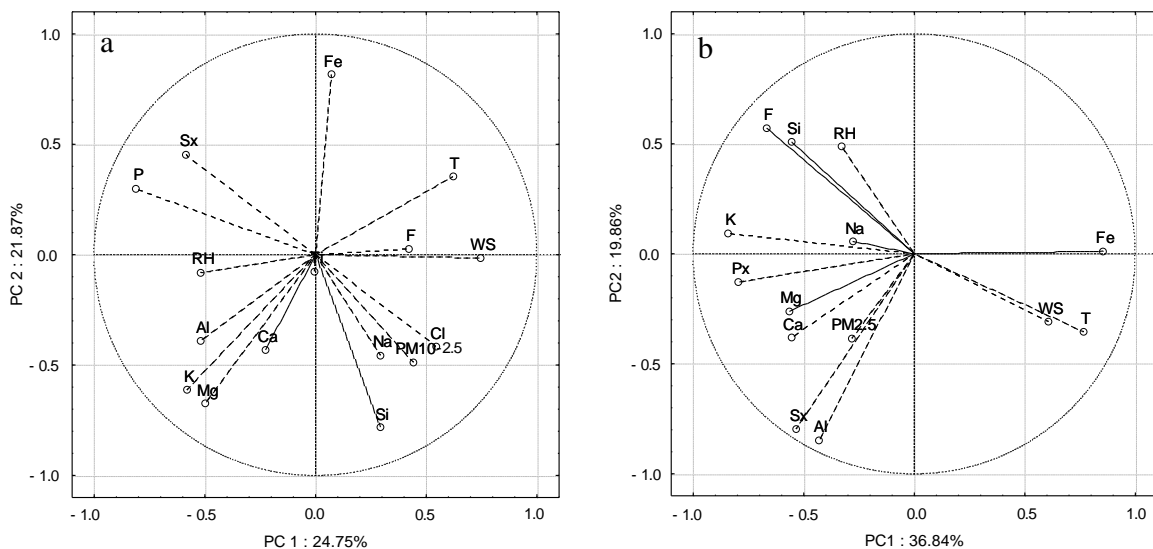
temperatura) para ambas as frações. Os gráficos PCA para as duas primeiras componentes principais estão apresentados na **Figura 16 a e b**, respectivamente (CRUZ et al., 2019).

**Figura 15** - Distribuição média relativa dos principais componentes das frações: (a)  $PM_{10-2,5}$ ; (b)  $PM_{2,5}$ .



Na **Figura 16a** ( $PM_{10-2,5}$ ) a análise dos resultados apresentados no terceiro quadrante demonstrou uma elevada correlação entre os elementos químicos Al, Ca, Mg, e K, de origem comum, da crosta terrestre, considerando os seus ângulos agudos (CORREIA et al., 2007), com a umidade relativa do ar (UR).

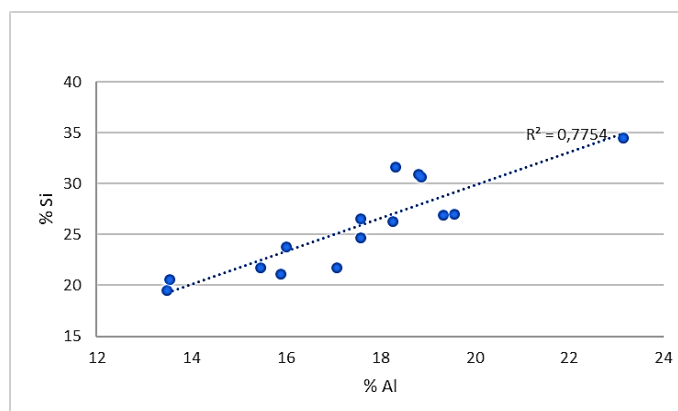
**Figura 16** – PCA: Gráfico de *loadings*. (a)  $PM_{10-2,5}$ ; (b)  $PM_{2,5}$ . WS: velocidade do vento; T: temperatura; RH: umidade relativa,  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$ : concentrações mássicas.



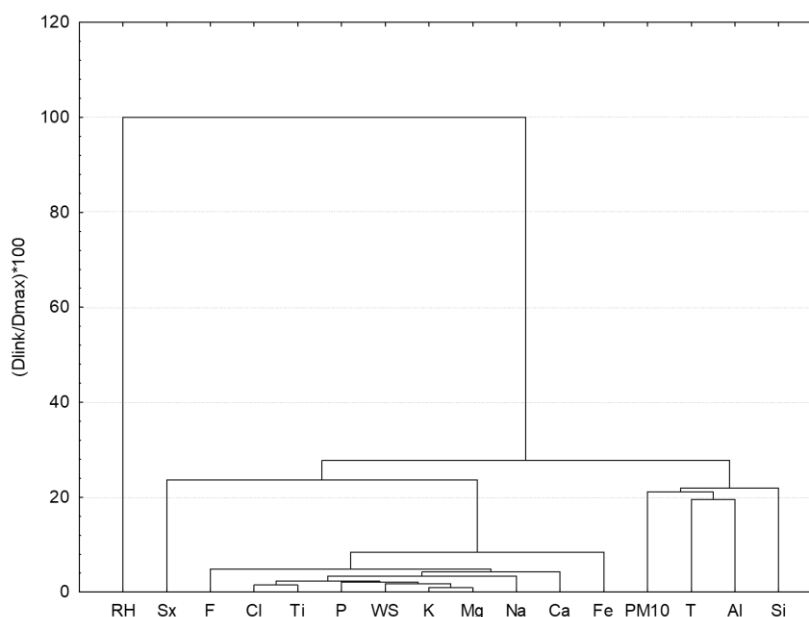
Cabe ressaltar que valores elevados de umidade relativa aumentou a quantidade da água presente nas partículas, que afetaram a distribuição das cargas elétricas sobre elas. Esta distribuição das cargas e a presença efetiva de água provoca o aumento da taxa de aglomeração de partículas, devido ao aumento das interações eletrostáticas, promovendo a formação de aglomerados maiores e a sua conseqüente deposição (HE et al., 2019). Assim, este fenômeno de aglomeração é condizente quando é observado a dissimilaridade (ângulo obtuso) da umidade relativa (UR) (3º quadrante) e concentração mássica ( $PM_{10-2,5}$ ) (4º quadrante).

A presença dos elementos de origem crostral, Al e Si, observado na **Figura 16a** revelou o Al e o Si no terceiro e quarto quadrante, respectivamente. Isto sugeriu uma baixa correlação entre estes elementos. No entanto, uma análise destes resultados pela ferramenta 2D (gráfico de correlação) para ambos Al e Si, obtida separadamente dos outros elementos, apresentou uma boa correlação ( $R^2 > 0,77$ ), **Figura 17**, concordando com a sua elevada concentração nas partículas da fração grosseira, como mostrado na **Figura 15a**.

**Figura 17** – Correlação das concentrações relativas de Silício e Alumínio da fração grosseira  $MP_{10-2,5}$



Na **Figura 18** é apresentado um dendograma (HCA) obtido com os mesmos elementos químicos na fração grosseira, ( $PM_{10-2,5}$ ), o qual apresentou uma excelente correlação para Al e Si, corroborando com a **Figura 17**. Normalmente, Al e Si têm a sua origem relacionada com a presença de aluminossilicatos a partir da ressuspensão de poeira do solo (ALLEN et al., 2004) e são apresentados em conjunto com Ca e Mg, como apresentado nas **Figuras 15a e 16a**, que também representam a composição de uma grande classe de argilominerais.

**Figura 18** – Dendograma (HCA) – fração grosseira PM<sub>10-2,5</sub>

Além da correlação observada para Al e Si, no dendrograma da **Figura 18**, foi possível verificar ainda a boa correlação dos dois elementos com a concentração mássica (PM<sub>10</sub>), o que também está de acordo com a distribuição relativa observada para os elementos na **Figura 15a**.

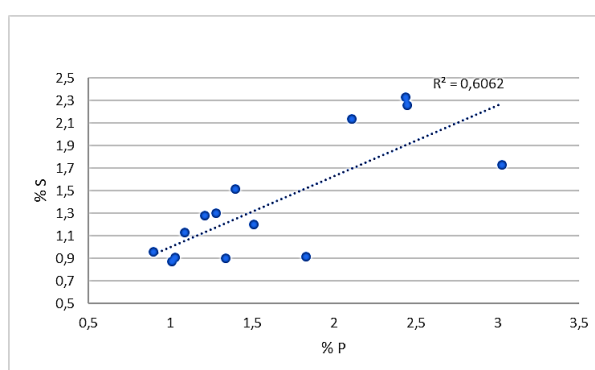
Os elementos Si, Na e Cl apresentaram uma boa correlação com a massa da fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>), **Figura 16a**, quarto quadrante, conforme o esperado, considerando a similaridade de suas origens (fonte de minerais e da crosta terrestre) e o predomínio de Si na fração grosseira de aerossol (**Figura 15a**). O elemento Ti, posicionado na região intermediária dos 3° e 4° quadrantes, não apresenta uma boa correlação com qualquer um dos outros elementos destes quadrantes quando se utilizou a ferramenta 2D (gráfico de correlação). No entanto, este elemento apresentou uma certa semelhança com os outros desses dois quadrantes quando se avaliam a soma dos quadrantes usando a ferramenta de PCA (**Figura 16a**).

Assim, o Ti e os outros elementos são atribuídos a fontes de origem natural (NUNES et al., 2005). No entanto, a presença de Ti, quando avaliado durante todos os dias de coleta, tem a mais elevada porcentagem relativa (3%) em 19 de abril de 2017. Este dia apresentou a maior concentração em massa da fração grosseira e corresponde à chegada de uma massa de ar que passou pela região industrial da Grande São Paulo e a região metropolitana de Baixada Santista (Santos, SP) (**Figura 21b**). Estas regiões comportam muitas fábricas que utilizam Ti para tintas, corantes, TiO<sub>2</sub> micronizado, entre outros (KARLSSON et al., 2019), sugerindo que este aumento foi, em grande parte, devido a atividades antrópicas.

Outros elementos presentes em menor proporção na fração grosseira foram atribuídos à origem antrópica, como, por exemplo, S e P, que, quando apresentados nas suas formas

químicas de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ter como origem o uso de fertilizantes e o manejo do solo (NUNES et al., 2005), fato que será pormenorizado mais à frente pelos resultados da caracterização da fração hidrossolúvel. Considerando as atividades agroindustriais da região de São José Rio Preto, a boa correlação obtida para estes elementos se justifica a partir da **Figura 16a**, 2º quadrante. Essa correlação também foi avaliada, separadamente dos outros elementos químicos, por meio da aplicação da ferramenta 2D, com base na boa correlação entre as suas concentrações relativas, %S versus % P, com um coeficiente de  $R^2 > 0,60$ , conforme apresentado na **Figura 19**.

**Figura 19** - Correlação das concentrações relativas de Enxofre e Alumínio da fração grosseira  $\text{MP}_{10}$ .



Na fração fina do aerossol ( $\text{PM}_{2,5}$ ), o potássio, K, é frequentemente considerado como um indicador de queima de biomassa (WATSON et al., 2001; RODRIGUES et al., 2015; SARAGA et al., 2015; POPOVICHEVA et al., 2016), uma vez que integra o citoplasma de plantas, enquanto na fração grosseira é principalmente de origem mineral. Na **Figura 15b**, K apresenta uma percentagem média de 10% comparada com a de 3% para apresentado na fração grosseira ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ) (**Figura 15a**). Esta diferença em percentagem relativa do elemento pode ser atribuída à combinação de fontes antrópicas, a partir da queima de biomassa (cana, pastagem) e minerais, considerando a boa correlação observada na **Figura 16b** (1º quadrante), enquanto que nas partículas da fração grosseira sua origem é atribuída principalmente a fontes minerais (WATSON et al., 2001; RODRIGUES et al., 2015; SARAGA et al., 2015).

Na **Figura 15b** verificou-se a presença de S na fração fina, com uma percentagem relativa elevada do elemento, 26%, em comparação com a quantidade de 8% deste elemento na fração grosseira, **Figura 15a**. Esta diferença pode ser devida à combinação de diversas fontes antrópicas, como o uso de fertilizantes e queima de combustíveis fósseis. Esta última fonte pode ser explicada pela presença da rodovia federal, Transbrasiliana (BR-153) e as rodovias estaduais Washington Luiz (SP-310) e Assis Chateaubriand (SP-425), perto do local de

amostragem. Outra fonte local de S, são os geradores de energia elétrica, pertencente ao Campus da UNESP (local de amostragem), que trabalharam diversas vezes durante a campanha de amostragem.

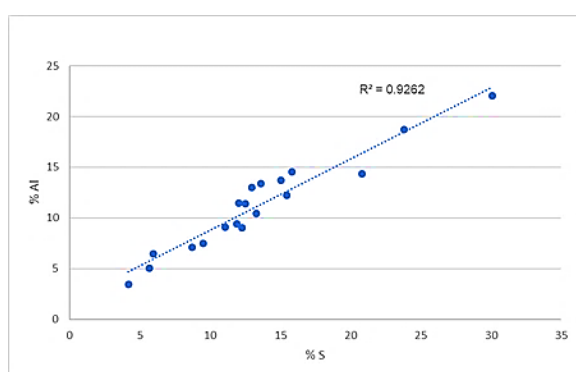
A grande quantidade de  $\text{SO}_4^{2-}$ , quantificado na fração hidrossolúvel, corrobora a hipótese da contribuição de fertilizantes na origem do enxofre detectado por WD-XRF, além da possibilidade de produção secundária de sulfato que será discutida mais à frente.

Na **Figura 16b** o elemento S apresentou uma boa correlação (ângulos agudos) com Al e  $\text{PM}_{2,5}$  (concentração mássica). Estes elementos, quando avaliadas em conjunto, representam a maior proporção da fração inorgânica apresentada na fração fina (**Figura 15b**).

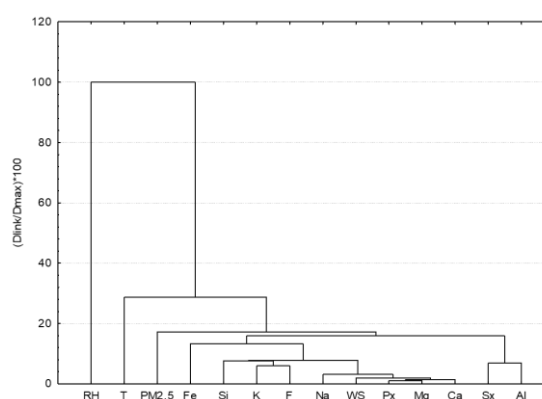
A avaliação pela abordagem 2D (gráfico de correlação) demonstrou uma excelente correlação para estes dois elementos químicos (Al vs S),  $R^2 > 0,92$  (**Figura 20**), o que é complementando pelos resultados obtidos na avaliação do dendograma, **Figura 21**, da fração fina ( $\text{PM}_{2,5}$ ). Esta relação sugere, o transporte de poluentes a partir de longas distâncias. Assim, a presença de S e Al, compreendem fontes de emissões provenientes da queima de combustíveis fósseis e de atividades agrícolas uma vez que a correlação ocorre com Al que tem sua origem associada à origem mineral.

A origem destes elementos pode ser esclarecida com base no comportamento das massas de ar, a partir da plotagem de retro trajetórias obtidas pelo modelo NOAA Hysplit (ROLPH et al., 2017), no intervalo de tempo de 96 horas anterior ao início da amostragem.

**Figura 20** - Correlação da concentração relativa de enxofre (S) e alumínio (Al) na fração  $\text{PM}_{2,5}$

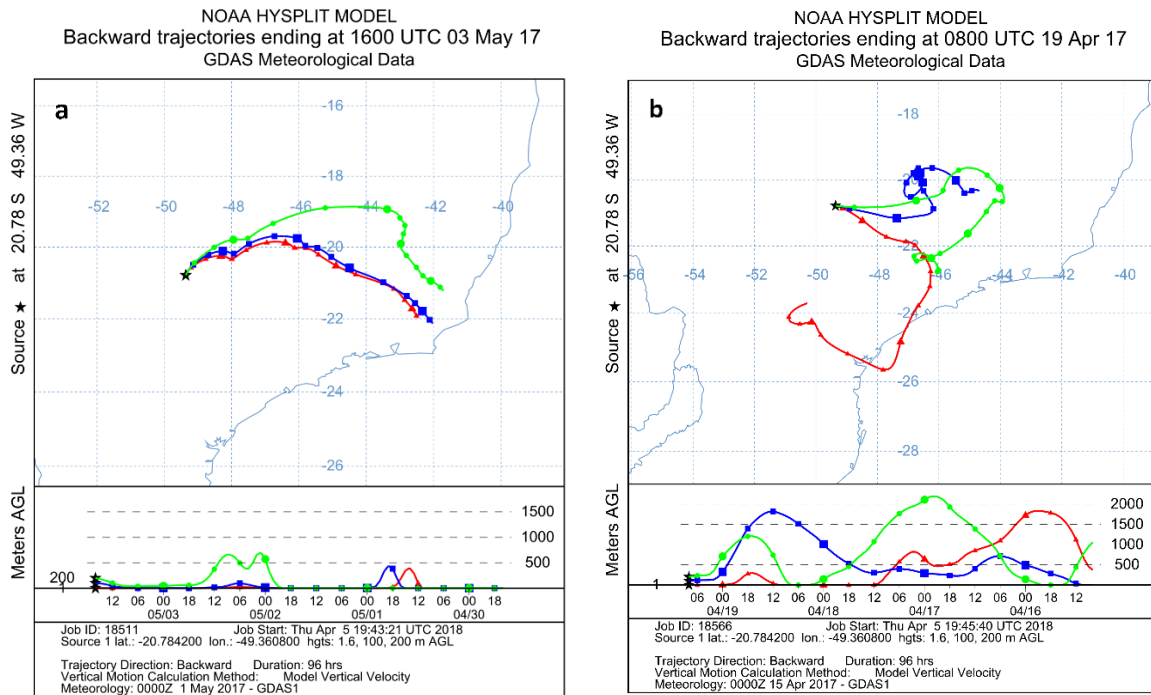


**Figura 21** - Dendograma (HCA) – fração  $\text{PM}_{2,5}$



A **Figura 22a e b** apresenta as retro trajetórias de massas de ar para as datas de coleta de 3 de maio e 19 de abril de 2017, respectivamente. Estas trajetórias foram selecionadas para apresentação, pois esses dias apresentaram a concentração mássica mais elevada, observada durante todo o período de amostragem, para as frações fina ( $\text{PM}_{2,5}$ ) e grosseira ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ), respectivamente.

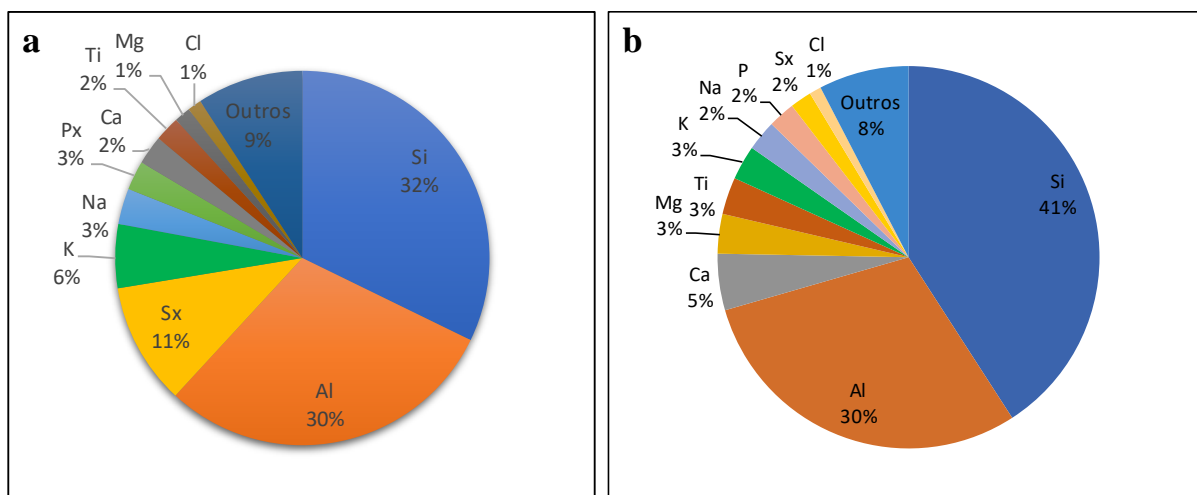
**Figura 22** – Retro Trajetórias - modelo HYSPLIT, chegando ao local de amostragem. (a) 3 de maio de 2017; (b) 19 de abril de 2017. Linhas vermelhas: 1,6 m; Azul: 100 m e Verde: 200 m.



A análise da **Figura 22a** (03/05, maior concentração na fração  $PM_{2,5}$ ) demonstrou que as massas de ar que partiram do norte do estado do Rio de Janeiro, se concentrando no centro e sul do estado de Minas Gerais durante o período (96 h), que precedeu a sua chegada ao ponto de coleta, transportaram o material particulado das regiões que compõem a cidade de Belo Horizonte (altos níveis de poluição do ar) e as regiões do sul do estado de Minas Gerais, com intensas atividades agroindustriais, principalmente com a colheita de café que começou na segunda quinzena de maio e se intensificou no início de junho de 2017. A distribuição dos principais elementos para o dia, está apresentada na **Figura 23a**.

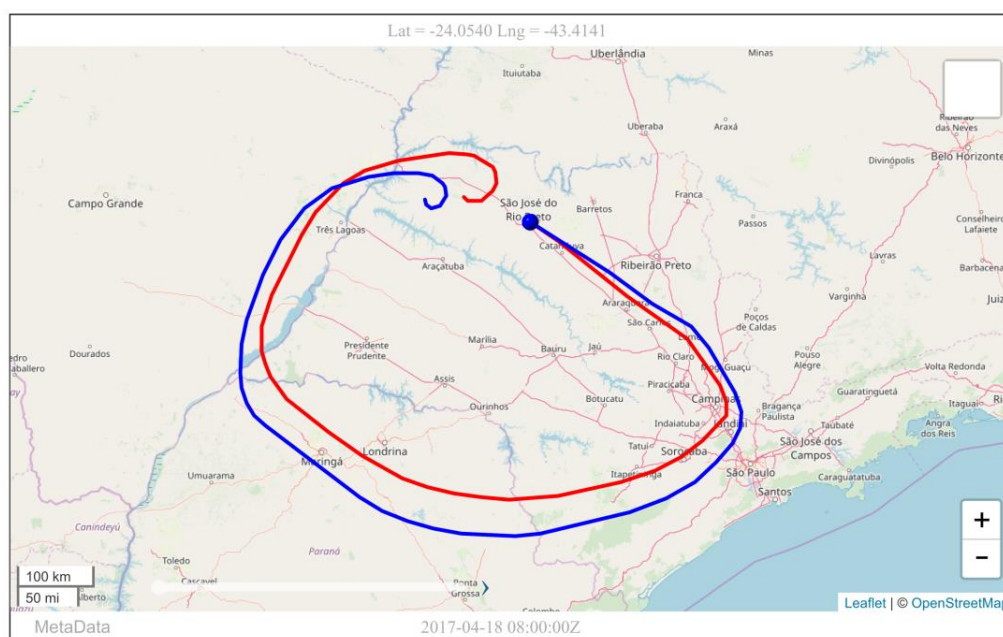
A associação de fontes não locais à origem dos elementos Al, S e secundariamente Si, presentes na fração fina e a sua correlação com as massas de ar, pode ser explicado pela avaliação do perfil dos elementos principais que compõe a fração fina  $PM_{2,5}$  (**Figura 25**). Esses picos de concentração dos elementos no período que coincidiu com o início da colheita de café (sul de Minas Gerais) e o início da colheita da cana, porcentagens máximas que foram observadas, em ordem crescente, em 03 e 11 de maio e 06 de junho de 2017.

**Figura 23** – Distribuição relativa dos principais componentes nos dias de maior concentração mássica. A) fração fina  $PM_{2,5}$ : 03/maio/2017 - e b) Fração grosseira  $PM_{10-2,5}$ : 19/abril/2017.

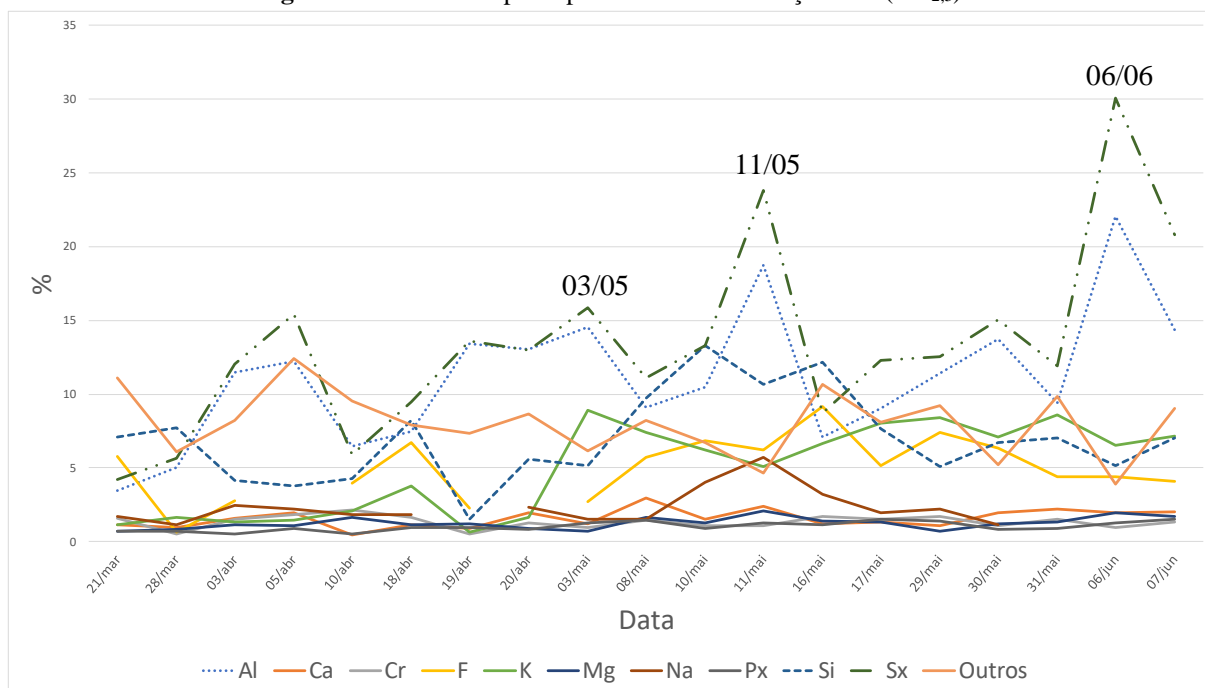


O perfil das retro trajetórias apresentadas na **Figura 22b** e a composição média dos elementos principais, obtidos por análise de WD-XRF, para o dia 19 de abril (**Figura 23b**), podem ser correlacionados considerando as diferentes possibilidades de origem das massas de ar. Em geral, os elementos químicos predominantes nas amostras Al e Si são proveniente da crosta terrestre. As massas de ar que chegaram no local de amostragem nos dias anteriores e não passaram pela região da cidade de São Paulo (**Figura 24**) apresentaram um teor de Ti (0,53%) consideravelmente menor.

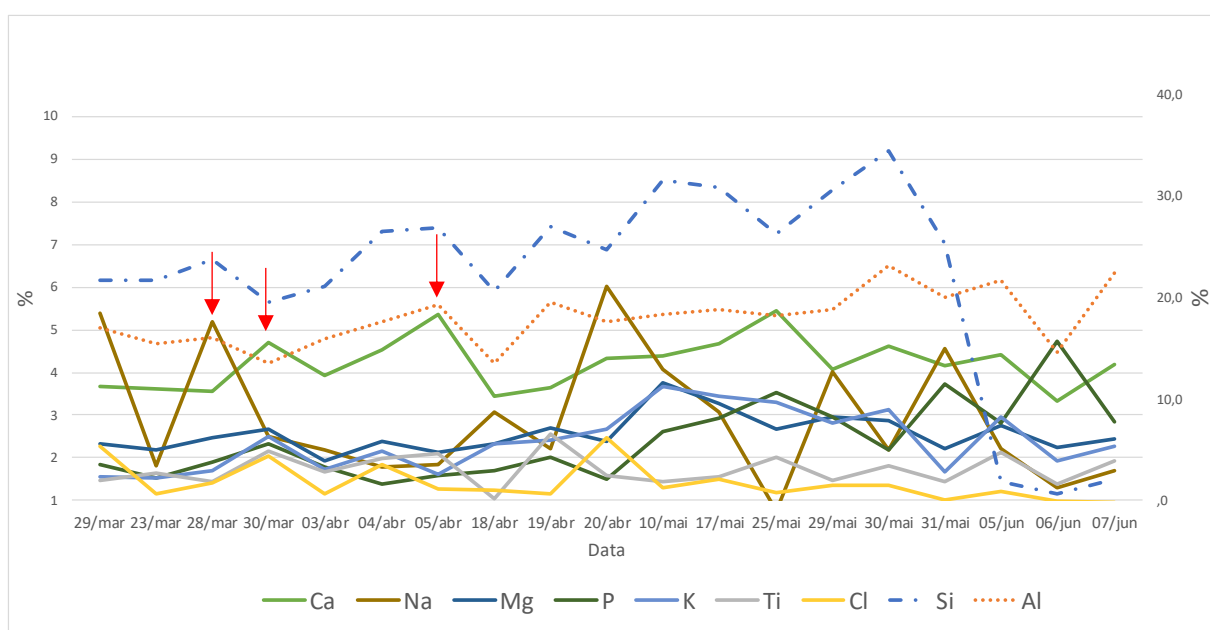
**Figura 24** – Retro Trajetórias de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 18 de abril de 2017 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.





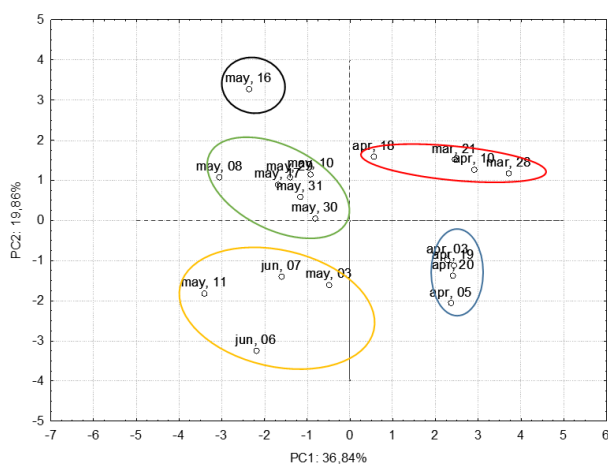
**Figura 25** – Perfil dos principais elementos da fração fina (PM<sub>2,5</sub>)

A presença dos elementos químicos oriundos de diferentes fontes, com origem em atividades agrícolas, na ressuspensão de solo (poeira) e as contribuições de fontes de longa distância, inclusive de origem marinha, pode ser evidenciada pela presença de Na, Mg e Ca (PEREIRA, 2008) na fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>) e foi corroborado pelas trajetórias de massas de ar obtidas nos dias 28 e 30 de março e 05 de abril de 2017 (APÊNDICE B, Figuras 1BI, II e 2B) e foram condizentes aos picos de concentração observado para os mesmos elementos na Figura 26.

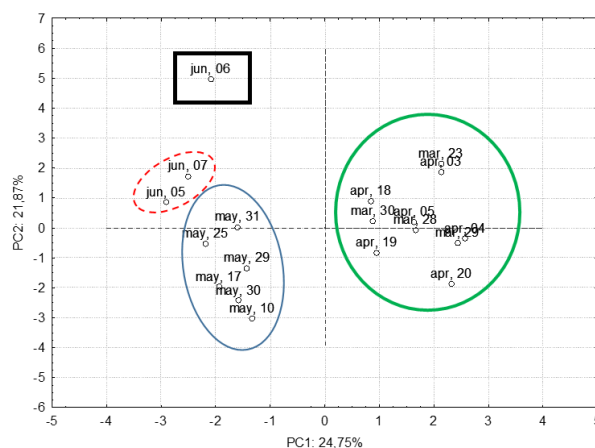
**Figura 26** - Perfil dos principais elementos da fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>)

O conjunto de resultados da concentração mássica, parâmetros meteorológicos (**Tabela 1**) e análise elementar (**Figura 15**), foi aplicado para a avaliação estatística, usando a ferramenta PC1 contra PC2 por meio do gráfico de scores, para as frações fina e grosseira, estando os resultados apresentados nas **Figuras 27 e 28** respectivamente.

**Figura 27** - PM<sub>2,5</sub> – Gráfico de scores: PC1 vs PC2 obtido para todas as variáveis do estudo.



**Figura 28** - PM<sub>10-2,5</sub> - Gráfico de scores: PC1 vs PC2 obtido para todas as variáveis do estudo.



A análise das **Figuras 27 e 28**, permitiu demonstrar a influência da variação sazonal na composição do material particulado atmosférico recolhidos durante o período de amostragem. Estas figuras, apresentaram o agrupamento de dias de amostragem em meses, mostrando a separação dos dias referentes ao início do outono, março e abril, maio e junho (especificamente, meio e final do outono), apresentando uma melhor definição para a fração fina (**Figura 27**) comparada com a observada para a fração grosseira (**Figura 28**). Os resultados desta avaliação validaram a discussão desenvolvida anteriormente (no item concentração mássica de partículas), em relação à influência da variação sazonal na razão de massa PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10-2,5</sub>.

#### 4.1.3 Caracterização morfo-estrutural e elementar por MEV/FEG-EDS

A partir dos resultados obtidos pelas análises gravimétricas e pelo WD-XRF, foram selecionados quatro filtros para serem analisados pela técnica FEG-EDS, dois filtros para cada fração. O primeiro foi um filtro “branco” idêntico ao utilizado na coleta da fração fina e grosseira, de porosidade 0,4 e 8,0  $\mu\text{m}$ , respectivamente e o segundo foi o que apresentou a concentração mássica mais elevada em cada fração, correspondendo aos dias: 03/maio/17 para a fração fina e 19/abril/17 para a fração grosseira.

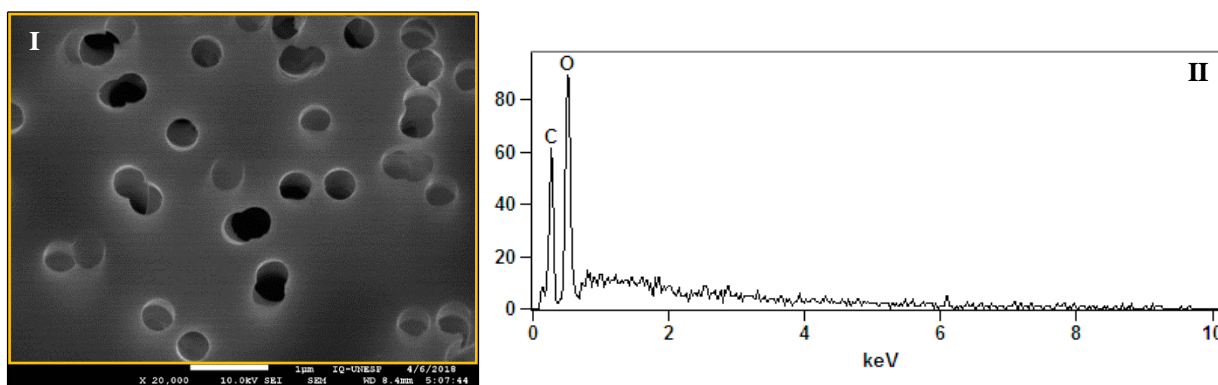
As imagens MEV-FEG e os seus espectros de EDS apresentadas nas **Figuras 29 a 38** representam uma seleção das diferentes ampliações que foram obtidas. As demais imagens com

as indicações das regiões selecionadas para aumento, estão apresentadas nos **APÊNDICE C e D**, referente a fração grosseira e fina, respectivamente, com intuito de facilitar a avaliação.

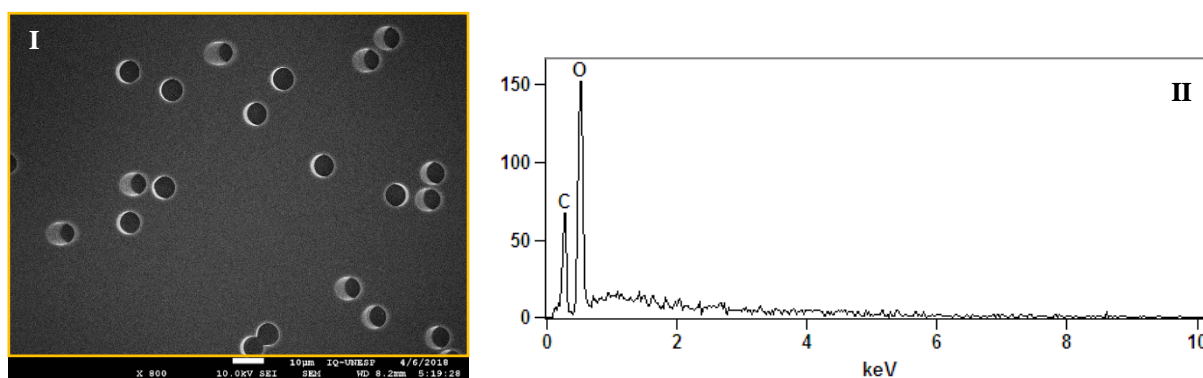
#### 4.1.3.1 Análise dos Filtros “Branco” – Antes da coleta

A partir das imagens MEV-FEG, apresentadas nas **Figuras 29-I e 30-I**, obtidos para os filtros “branco”, das frações  $PM_{2,5}$  e  $PM_{10-2,5}$ , foi possível observar as respectivas características morfológicas, especificamente a distribuição de poro e seu perfil elementar, bem como a sua pureza, pela avaliação dos espectros de EDS, **Figuras 29-II e 30-II**. Foi possível também verificar a presença apenas dos elementos carbono e oxigênio a nível do limite de detecção da técnica, o que foi compatível com a composição do polímero de policarbonato ( $[-CO-O-pPh-C(CH_3)_2-pPh-O]_n$ ), utilizado para produzir os filtros.

**Figura 29** - Filtro branco, 0,4  $\mu m$  ( $PM_{2,5}$ ), visualização dos poros: I- Microscopia eletrônica de alta resolução – MEV-FEG e II – EDS da região delimitada pelo quadrado laranja.



**Figura 30** - Filtro branco, 8,0  $\mu m$  ( $PM_{10-2,5}$ ), I- Microscopia eletrônica de alta resolução – MEV-FEG e II – EDS - região delimitada pelo quadrado laranja



Este fato corroborou para o critério utilizado na avaliação dos resultados obtidos pela técnica de WD-XRF, o qual apresentou os elementos Ag, Zn, Fe, Pb, Cr e F nos filtros brancos,

fato que pode ser explicado pela interferência do porta amostras, a considerar que os filtros possuem pequena espessura facilitando o raio X ultrapassar a membrana chegando no porta amostra.

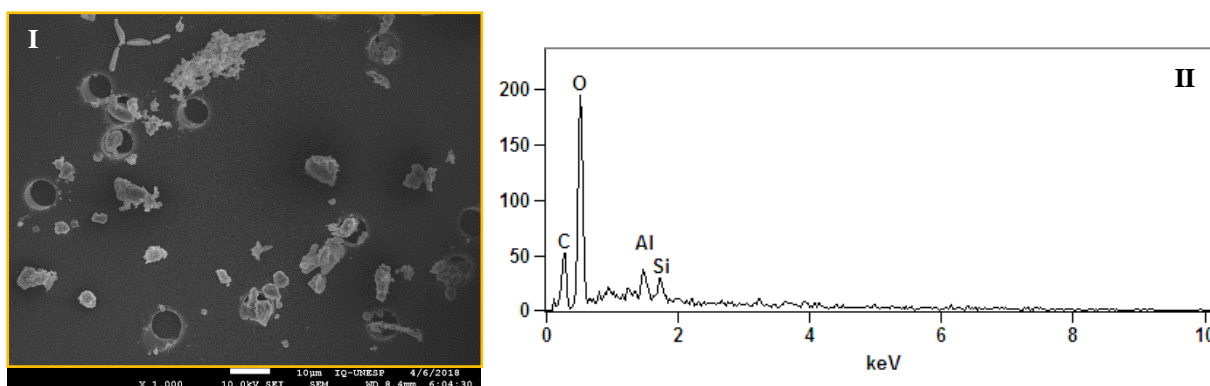
A presença do elemento disprósio (Dy) nos filtros “branco” (WD-XRF, **Figura 14-a e b**) confirma a hipótese de interferência do porta amostra, uma vez que este elemento usualmente é empregado na composição de materiais utilizados em equipamentos para laser e afins, a considerar seu alto ponto de fusão entre outras características que favorecem este tipo de aplicação (LIXANDRU, ET AL., 2017).

#### 4.1.3.2 Análise da Fração Grosseira – PM<sub>10-2,5</sub>

Na **Figura 31-II** é apresentado uma imagem obtida por MEV-FEG, para a fração grosseira, coleta do dia 19/04, com aumento de 1000 ×, sendo possível a visualização de diferentes tipos e morfologias de partículas, entre as quais se destacam aglomerados, placas, filamentos entre outras. A referida imagem está apresentada no **APÊNDICE D, Figura 2-DI**, para melhor visualização.

A obtenção de um perfil elementar geral da imagem por EDS, da região delimitada pelo retângulo laranja, é apresentado na **Figura 31-II** e revela apenas presença dos elementos Al e Si, o que corroborou com os resultados obtidos por meio da técnica de WD-XRF, já discutidos, tendo origem provável na ressuspensão da poeira do solo, pela presença de aluminossilicatos, podendo ter origem nas atividades agroindustriais.

**Figura 31** – Amostra da fração grosseira, dia 19/04/17, visualização dos poros: I- Imagem obtida por – MEV-FEG e II – Espectro de EDS - região delimitada pelo quadrado laranja.



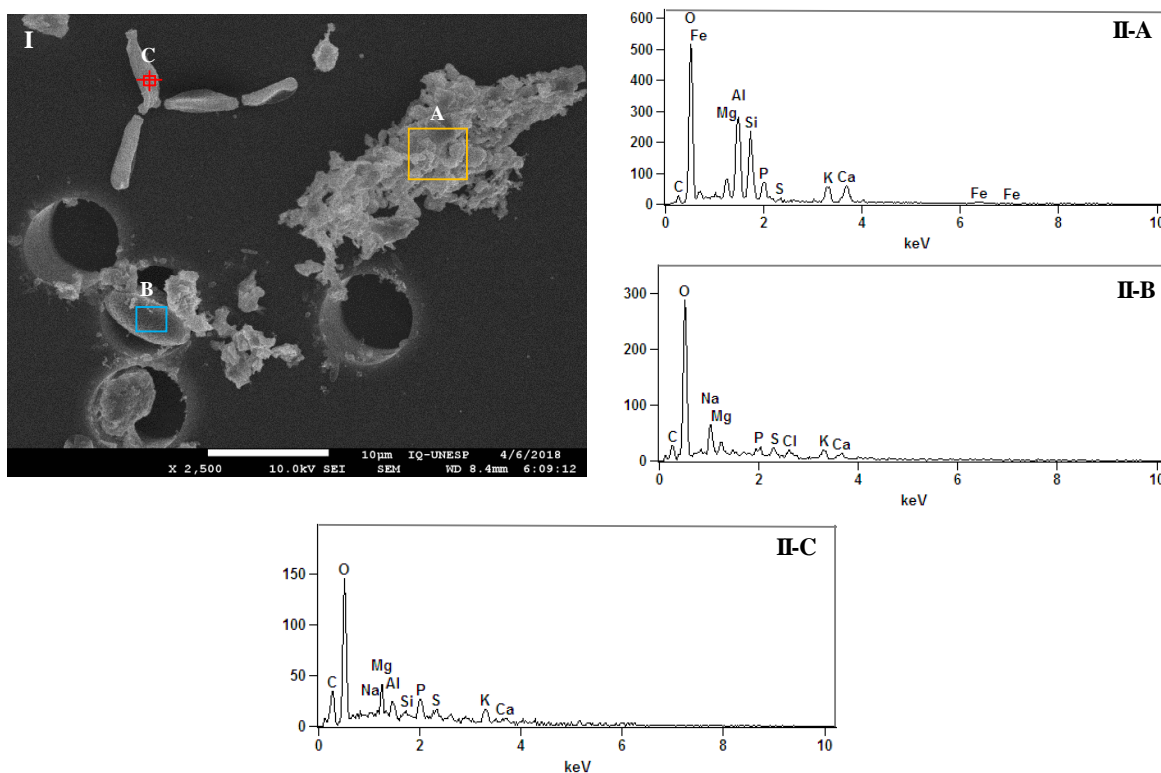
A **Figura 32** apresenta o resultado da análise MEV-FEG e o espectro de EDS da fração grosseira para uma região específica do filtro (**Figura 31**, com uma ampliação de 2500 ×, que

apresenta os diferentes tipos de morfologias citados, e a confirmação da presença de partículas de argila a partir do seu arranjo lamelar sobreposta (FRANZIN et al., 2017; LUPI et al., 2017).

Nas **Figuras 32-IIA a C** são apresentados os espectros de EDS obtidos para a análise da composição elementar das diferentes partículas. Esses espectros foram obtidos para as regiões delimitadas pelos retângulos coloridos, e a presença de Al e Si, partículas A e C (**Figura 32-II A e C**), corroboraram com os resultados obtidos por WD-XRF. A origem provável desses elementos, sugerido pela presença de estruturas lamelares, é a ressuspensão da poeira do solo ressuspensão que pode ter sua origem em atividades agroindustriais.

Tipicamente, as partículas com morfologia regular e com um certo grau de simetria têm sido relacionadas com fontes de minerais, tais como poeira do solo (GONZALEZ et al., 2018), enquanto que as partículas perfeitamente esféricas (partícula B) têm sido relacionadas com as fontes de origem antrópica, como processos de combustão a altas temperaturas (BREED et al., 2002; LI e SHAO, 2009). Os espectros indicaram também a presença de Mg, Ca, K e S, em todas as amostras.

**Figura 32** – I- Imagens MEV-FEG da amostra de fração  $PM_{10-2,5}$  de 19/04/2017; II: Espectros EDS, obtidos das regiões delimitadas pelos retângulos A- amarelo e B- azul e C- determinação pontual vermelho.



Considerando-se a presença destes elementos, foi possível confirmar que as partículas representam uma mistura de fragmentos de diferentes origens: crosta terrestre (Al, Si, Fe, Mg

e Ca) (SATSANGI e YADAV, 2014), antrópica (K, que é frequentemente associado com a queima de biomassa) (RODRIGUES et al., 2015; SANTIAGO et al., 2015; POPOVICHEVA et al., 2016), das atividades agroindustriais, (P e S), pelo emprego de fertilizantes e o transporte de longa distância, a considerar a vocação econômica da região de S. J. do Rio Preto.

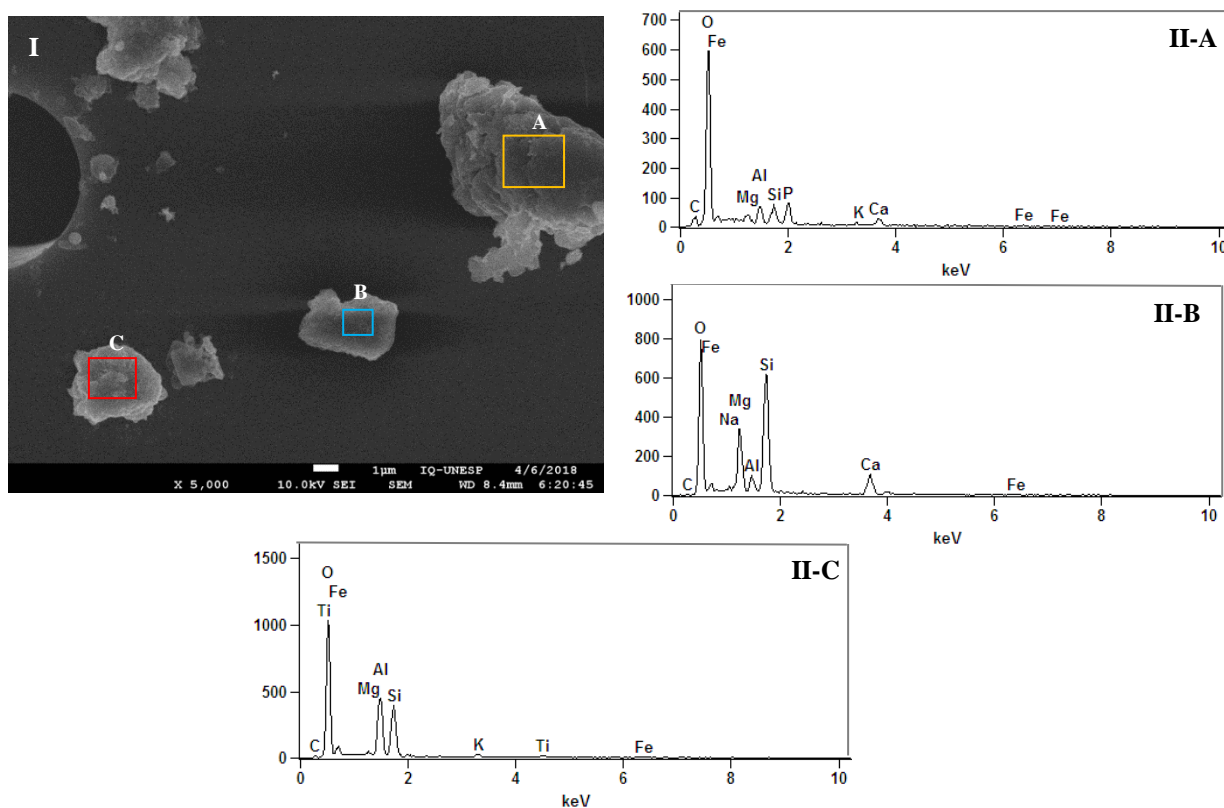
A indicação de que as partículas configuram uma mistura de elementos de diferentes origens pode ser elucidada pelo perfil elementar do aglomerado (delimitado pelo retângulo laranja A, Figura 32I) visualizado na **Figura 32-IIA**, estando presentes os elementos Mg, Al, Si, P, S, K, Ca e Fe, com destaque a presença de Al, Si e Fe usualmente associado ao aluminossilicato.

A análise elementar da partícula com morfologia elipsoide, destacada pelo retângulo azul (**Figura 32-I**) é apresentada na **Figura 32-IIB**, sendo possível visualizar elementos basicamente associados a ressuspensão da crosta (Na, Mg e Ca), ao emprego de fertilizantes na agricultura (presença de P e S), além de produtos possivelmente oriundos da queima de biomassa como a presença de K e Cl (XIE, et al., 2005). A ausência dos elementos Al e Si (aluminossilicatos), implicou na diferença em termos da morfologia da partícula, como já apresentado, associadas aos elementos Na, Mg e Ca (GONZÁLEZ et al., 2018).

Na partícula filamentosa, alvo C **Figura 32-I**, a partir do espectro de EDS **Figura 32-IIC**, foram identificados elementos majoritariamente presentes na partícula elipsoide, (**Figura 32-IIB**), diferindo apenas, pela presença de Al e Si, o que contribuiu para a modificação da estrutura e conseqüente aglomeração/crescimento da partícula. Este tipo morfológico foi atrelado a partículas oriundas de queimadas, a considerar a presença de potássio (K), enxofre (S), além de elementos da crosta e aluminossilicatos (SANTIAGO et al., 2015).

A análise de outra região da fração grosseira da mesma amostra é apresentada na **Figura 33-I**, (**Figura 3C-APÊNDICE C**) e permitiu verificar a presença de três estruturas principais em forma de placas. Perante uma análise generalista dos espectros de EDS obtidos **Figuras 33-IIA a IIC**, os elementos comuns identificados nas 3 estruturas foram, Mg e Fe, Al, Si, que podem ser atribuídos a poeiras do solo e aluminossilicatos, a considerar a presença dos 3 últimos elementos (BULBUL, et al., 2018).

**Figura 33** – Imagens MEV-FEG da amostra de fração PMP10-2,5 de 19/04/2017 e II – Espectros EDS, regiões delimitadas pelos retângulos A- amarelo, B-azul e C- vermelho.



As partículas destacadas pelos retângulos A e C (amarelo e vermelho), apresentam semelhança morfológica, sendo possível visualizar a deposição em placas, em forma de lamelas, semelhante ao observado em imagens obtidas para argilominerais puros (FRANZIN et al., 2017, LUPI et al., 2017), o que pode ser elucidado pela presença dos elementos, Al, Si, Fe (**Figuras. 33-IIA e C**).

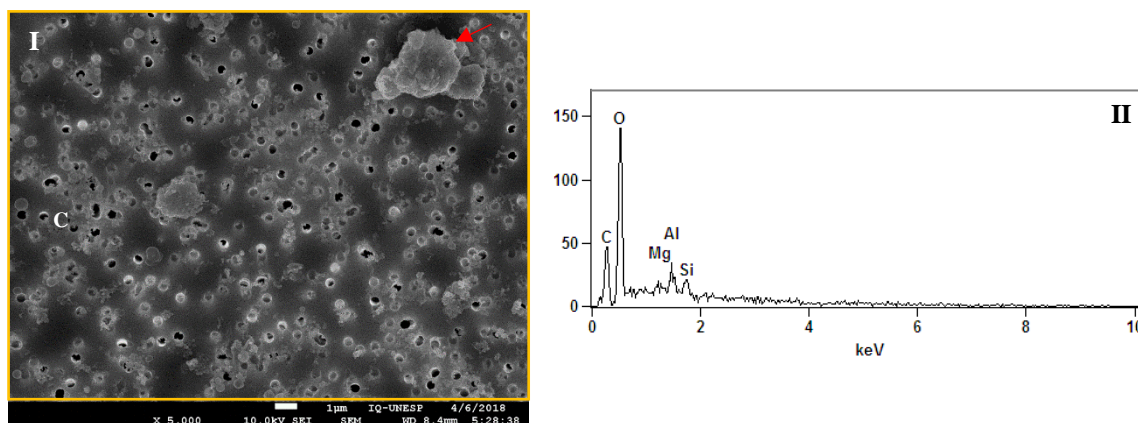
O elemento indicador de queima de biomassa K, foi discriminado nas partículas A e C (**Figura 33-A**), o Ca nas partículas A e B e o titânio na partícula identificada pelo retângulo C. A presença do Ti corrobora com os resultados obtidos por meio de WD-XRF, o qual foi verificado sua presença (**Figura 23b**) e também na composição média (**Figura 15a**), como componente minoritário (conc. relativa 3 e 2% respectivamente), sugerindo a origem mineral (BULBUL, et al., 2018; NUNES, 2005) em combinação à antrópica.

#### 4.1.3.3 Análise da Fração Fina – PM<sub>2,5</sub>

A avaliação morfológica e elementar da fração fina (PM<sub>2,5</sub>) da amostra coletada em 3 de Maio de 2017, apresentada na **Figura 34**, permitiu a visualização de estruturas de

aglomerados semelhantes aos visualizados na fração grosseira e a presença de Mg, Al, Si e Fe (**Figura 34-II**), confirmando a presença de fontes minerais na composição da fração fina do aerossol recolhido (CONG et al., 2010; XU et al., 2019) (vide **Figura 2D-APÊNDICE D**).

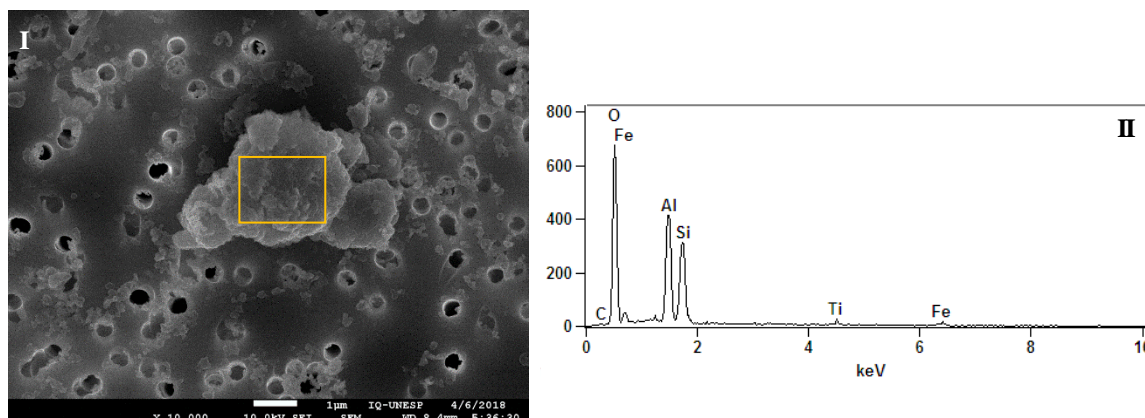
**Figura 34** – I- Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM<sub>2,5</sub> de 03/05/2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo



A imagem MEV-FEG, **Figura 35-I** (ampliação: 10000×), é representativa das partículas minerais presentes no filtro da fração PM<sub>2,5</sub>. A figura permite estimar as dimensões das partículas: (4,5 × 3,0) μm para a partícula maior e (1,0 × 2,0) μm para a menor. O espectro de EDS, **Figura 35-II**, obtido na área delimitada pelo retângulo amarelo é representativa da fração mineral do PM<sub>2,5</sub> (CONG et al., 2010; MICO et al., 2015).

A análise combinada da imagem e do espectro de EDS (**Figura 35-I e II**) demonstrou que as partículas têm a morfologia lamelar e a presença dos elementos químicos (Al e Si) que sugerem a sua origem mineral e Fe e Ti, provenientes da ressuspensão solo (SANTIAGO et al., 2015, BULBUL et al., 2018.).

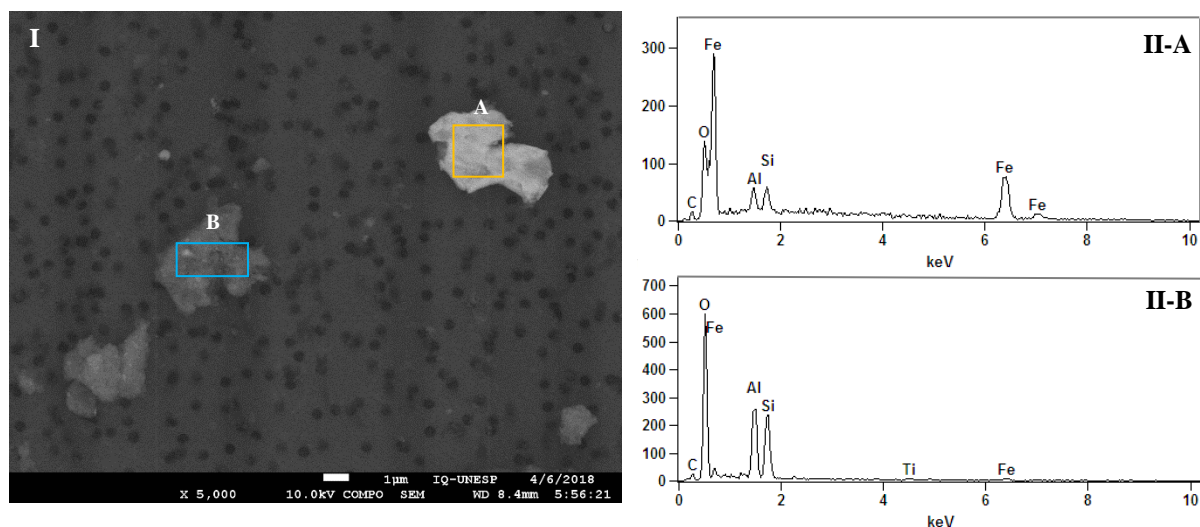
**Figura 35** - Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM<sub>2,5</sub> de 03 de maio de 2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo





Estruturas semelhantes às apresentadas na **Figura 35**, foram observadas perante uma avaliação de outra região da amostra, exibida na **Figura 36 (Figura 3DII, APÊNDICE D)**, na qual foram visualizadas também partículas em forma de aglomerados, sendo que os elementos Al, Si e Fe estão presentes nas duas partículas avaliadas por EDS, **Figuras 36-II A e B**, e somente na partícula B, com menor brilho, o elemento titânio (Ti) foi discriminado no espectro de EDS.

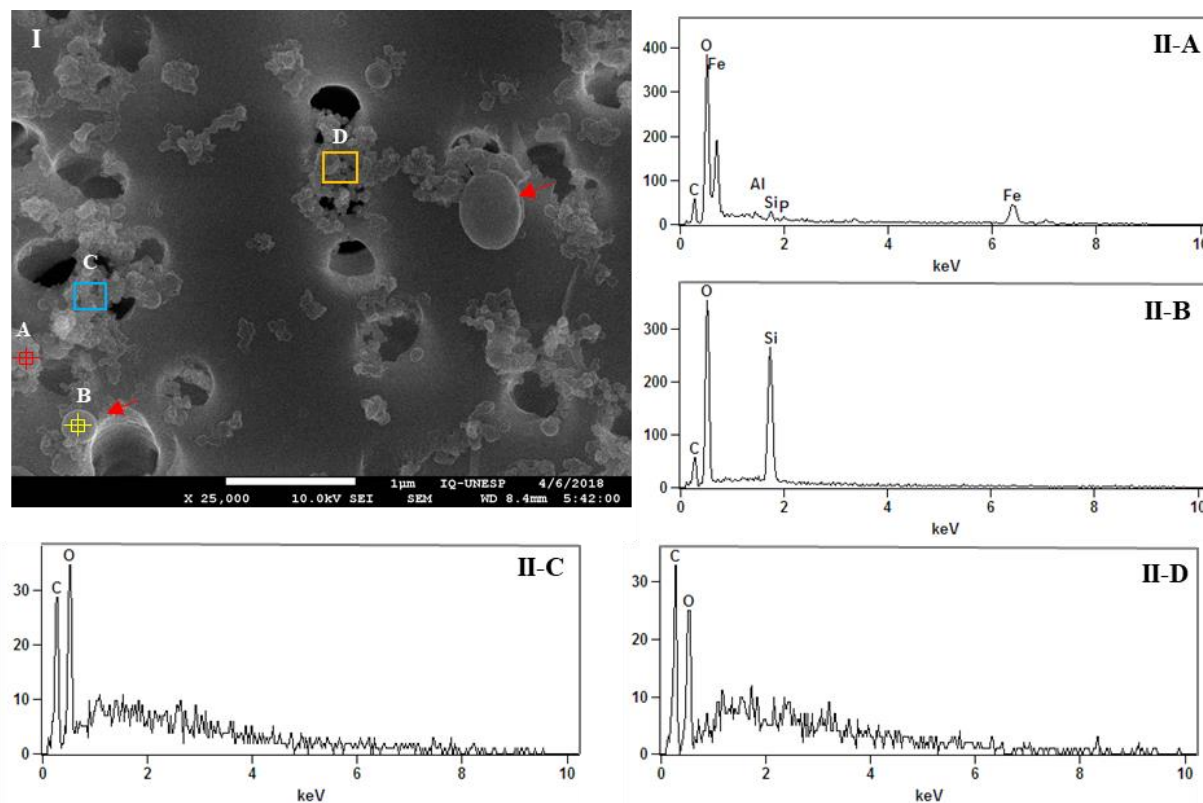
**Figura 36** - Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM<sub>2,5</sub> de 03 de maio de 2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo



Na **Figura 37** é apresentada a avaliação morfológica e elementar de outra região do mesmo filtro das **Figuras 35 e 36**, que é representativa das partículas não minerais presentes na amostra. A imagem, **Figura 37-I** apresenta partículas com diferentes morfologias: partículas esferoidais, indicadas pelas setas vermelhas e alvos vermelhos e amarelos, além de pequenos aglomerados, dispersos sobre a superfície e ao redor dos poros do filtro.

As partículas esferoidais possuem dimensões significativamente diferentes: a maior apontada pela seta vermelha ( $0,67 \times 0,43$ )  $\mu\text{m}$ ; as menores, marcadas com o alvo vermelho ( $0,13 \times 0,13$ )  $\mu\text{m}$  e o alvo amarelo ( $0,2 \times 0,2$ )  $\mu\text{m}$  regiões A e B da figura, respectivamente. As partículas definidas por A e B foram analisadas por EDS (**Figura 37-IIA e B**) e os espectros obtidos indicam que cada uma das regiões possui uma composição específica, com a presença de Al, Si, P e Fe, além de C e Si que apareceram com alta intensidade.

**Figura 37-** I: Imagem MEV-FEG da amostra não mineral da fração (PM<sub>2,5</sub>) de 03/05/2017; II: espectros de EDS obtidos das regiões delimitadas pelos alvos vermelho (A) e amarelo (B) e retângulos azuis (C) e laranja (D).



A presença de partículas perfeitamente esféricas ou esferoidais, com sinais altos de contagem de C e Si foi atribuída à presença de fuligem, a partir de queima de biomassa (WEINBRUCH et al., 2002; PÓSFAI et al., 2003; XU et al., 2019) e cinzas, a partir de fontes de combustão industrial, contendo em suas estruturas componentes carbonáceos e aluminossilicatos (**Figura 37-IIA e IIB**) (MICIC et al., 2003).

A presença de partículas de fuligem, reconhecida pela coloração escura observada nos filtros da fração fina, após amostragem, em muitos dias (**Figura 12**), poderia ser gerado pela queima de biomassa, tal como discutido anteriormente o que pode ser provado pela existência de potássio, encontrado em concentração elevada na fração fina do aerossol (**Figura 15b** - determinado por WD-XRF), e que será discutido no tópico a seguir, pelos resultados da caracterização da fração hidrossolúvel.

A presença de Si, Al e Fe nas partículas está principalmente associada com material de origem crostral. Esta observação pode ser explicada considerando a porosidade elevada destas partículas no momento da sua formação e a sua área de superfície elevada, o que lhes dá uma elevada capacidade de adsorção e durante a queima de biomassa (por exemplo, a queima da cana) com os intensos movimentos provocados pelas fortes correntes de convecção ocorre a

adsorção desses elementos da crosta terrestre (ROSASCO et al., 2011; SANTIAGO et al., 2015).

As regiões C e D na **Figura 37-I** destacados por retângulos azul e laranja, respectivamente, exibe aglomerados de partículas amorfas de superfície irregular, que diferem significativamente daquelas observados na fração grosseira, na qual os aglomerados maiores foram atribuídos à presença dos aluminossilicatos.

Dois aspectos químicos que mostram as diferenças entre as partículas esféricas e as regiões C e D, (**Figuras 37-I e IIC e IID**), são a presença de C e Si apenas, a ausência de elementos tóxicos (talvez abaixo do limite de detecção da técnica EDS) e também de Si, S, Fe e Al presentes nas partículas esféricas (regiões a e B e indicadas pela seta vermelha, **Figura 37-I**). A presença apenas de C e O, combinada com a morfologia destas partículas (regiões C e D), é atribuída à queima de combustíveis fósseis em motores a explosão, é conhecida como e “*Black Carbon*” (WANG et al., 2015). Isto está de acordo com a presença de S na fração fina (S: 26%), como apresentado na **Figura 15b**. Essa composição nas partículas era esperada, uma vez que o local de coleta foi, como já referido, próximo à confluência de três rodovias de tráfego intenso que cruzam a cidade de São José do Rio Preto.

A presença de partículas de “*Black Carbon*” (principalmente na fração fina (PM<sub>2,5</sub>), tem sido reportada como um indicador eficaz de substâncias nocivas para a saúde humana e animal, além do seu conhecido impacto nas mudanças climáticas devido à modificação no balanço energético terrestre (albedo) (TWOMEY, 1977; MYHRE, 2009; MYHRE et al., 2013; BOND et al., 2013; WIEDENSOHLER et al., 2018).

A contribuição significativa das emissões veiculares para PM<sub>2,5</sub> em São José do Rio Preto e, conseqüentemente, a qualidade do ar da cidade, pode ser confirmada pela concentração dessas partículas durante a greve dos caminhoneiros (VORMITTAG e DELGADO, 2018), ocorrida no período de 20 a 31 de maio de 2018. De acordo com os dados de CETESB, QUALAR Plataforma (CETESB, 2018), durante esse período, os valores oficiais da concentração de PM<sub>2,5</sub> na cidade de São José do Rio Preto sofreu a maior queda do interior, com um decréscimo de 50% na fração PM<sub>2,5</sub>. Reduções semelhantes ocorreram em outras cidades do estado de São Paulo para o mesmo período, como por exemplo Ribeirão Preto e a cidade de São Paulo.

#### **4.1.4 Análise da fração hidrossolúvel por Cromatografia Iônica**

##### **4.1.4.1 Curvas analíticas – parâmetros de desempenho**

A análise da fração hidrossolúvel do aerossol teve por objetivo apresentar uma abordagem quantitativa e complementar aos resultados do perfil mássico, de WD-XRF e de

MEV-FEG-EDS. Neste sentido é imperativo avaliar inicialmente o desempenho e adequação dos métodos empregados. Foram realizadas para cátions e ânions, as avaliações do desempenho das curvas analíticas, por meio de ensaios em condição de repetibilidade ( $n=5$ ) e precisão intermediárias (entre os dias de análise) com o mínimo de 5 dias para cada campanha, para os principais parâmetros estatísticos.

Os resultados dos principais parâmetros de regressão das curvas analíticas estão apresentados nas **Tabelas 3 a 5** para os ânions e na **Tabela 6 a 8** para os cátions estudados. Os parâmetros foram obtidos utilizando-se da folha de cálculo do estudo de SILVA, 2016, que consiste num tutorial para avaliação de calibrações pelo método dos mínimos quadrados.

**Tabela 3** – Parâmetros das curvas analíticas dos ÂNIONS estudados em S. J. do Rio Preto -  $\mu\text{g L}^{-1}$

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<sup>1</sup> (a)	0,0376	0,0248	0,0126	0,0187	0,0151	0,0056	0,0048	0,0053
<sup>2</sup> (b)	0,0014	0,0009	0,0003	0,0005	0,0004	0,0002	0,0005	0,0004
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9989	0,9971	0,9963	0,9883	0,9976	0,9949	0,9976	0,9938
<sup>3</sup> <b>g</b> ( $\leq 0,05$ ):	0,0005	0,0015	0,0019	0,0067	0,0016	0,0025	0,0012	0,0031
<b>F</b>	3,119	3,560	5,703	0,715	4,446	5,875	3,509	2,285
<b>F<sub>tab</sub></b>	6,226	6,226	6,226	6,226	6,226	6,226	6,226	6,226
<sup>4</sup> <b>R<sub>média</sub> %</b>	100,81	100,51	100,24	100,63	101,09	102,29	100,81	103,77

<sup>1</sup>coeficiente angular; <sup>2</sup>coeficiente angular <sup>3</sup>Função g; <sup>4</sup>recuperação média (%)

Foram testadas todas as curvas quanto à homogeneidade de variâncias da resposta instrumental utilizando o teste de Fisher, que compara as variâncias dos sinais obtidos nos níveis de concentração mais baixo e mais alto, frequentemente utilizada para uma avaliação preliminar do desempenho da instrumentação. A partir dos resultados pode-se concluir que todas as curvas apresentaram sinais homocedásticos (variância constante dos erros experimentais para observações distintas) (DADAMOS et al., 2018).

Após a comprovação da homocedasticidade da resposta instrumental, foi realizada a avaliação da adequação ao modelo de regressão dos mínimos quadrados (descreve a variação do sinal em função do valor de grandeza) (MILLER & MILLER, 2005), por meio de um teste F (ANOVA-LOF), tendo todos apresentados valores de *F* menores que o tabelado, como pode ser verificado na **Tabela 3**, dando veracidade à avaliação prévia, realizada pelo coeficiente de correlação linear durante a análise.

Na **Tabela 4** são apresentados os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) instrumental para os ânions, avaliados na campanha de São José do Rio Preto, expressos a partir curva analítica, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , considerando as definições atual (ALLEGRIINI et al., 2014) e antiga

da IUPAC para estimativa dos LOD e LOQ. As novas definições de LOD e LOQ puderam ser consideradas neste estudo, uma vez que a dispersões dos sinais foram pequenas, de acordo com os valores da função  $g$  obtidos (**Tabela 3**), tendo como critério valores inferiores a 5%.

**Tabela 4** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions presentes nas amostras coletadas em S. J. do Rio Preto, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	14,96	19,67	18,20	45,64	17,34	25,01	9,80	18,54
LOD	39,75	135,29	151,01	70,35	125,28	93,43	63,64	107,64
LOQ	120,47	409,98	457,61	213,18	379,64	283,12	192,85	326,17
LOD <sup>2</sup>	32,83	111,84	124,72	54,99	101,40	77,24	52,61	88,88
LOQ <sup>2</sup>	109,42	372,81	415,72	183,30	338,00	257,46	175,38	296,27

<sup>1</sup>Limite de detecção inicial; <sup>2</sup>definição anterior IUPAC (SILVA et al., 2016). Obs.: cor vermelha indica que o valor do primeiro calibrador foi muito alto, portanto, não adequado.

A partir dos resultados de LOQ apresentados na **Tabela 4**, muitos valores de concentração dos íons deveriam ser rejeitados, uma vez que se encontravam abaixo deste valor, principalmente para os componentes minoritários como fluoreto, brometo e nitrito. Porém por estes apresentarem correlação com outros componentes, ponderou-se que não seria coerente aplicar este rigor, considerando a incerteza intrínseca ao processo de amostragem, que pode ser equivalente a incerteza da interpolação, além da pequena representatividade destes elementos.

Foi utilizada outra ferramenta da folha de cálculo de SILVA, 2016, que consiste na possibilidade de estimativa do LOD inicial baseado nos brancos e na utilização de um calibrador de menor concentração, na tentativa de aproximar do LOD do equipamento, seguindo as recomendações experimentais do trabalho citado. Cabe ressaltar que os valores apresentados em vermelhos na **Tabela 4**, configuram a resposta da folha cálculo frente às concentrações dos padrões, tendo sido considerado inadequados os ânions cloreto, brometo, nitrato e sulfato. Os resultados estão apresentados.

Para facilitar essa avaliação, frente às concentrações reportadas, os parâmetros foram corrigidos para a unidade  $\mu\text{g m}^{-3}$ , considerando a massa mínima que poderia ser detectada (LOD) e quantificada, a partir do extrato de um filtro em 10 ml água, após um dia de coleta, tomando por base o volume médio  $30 \text{ m}^3$  de ar por dia, a considerar o fluxo de operação do amostrador.

**Tabela 5** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados em S. J. do Rio Preto, expressos em  $\mu\text{g m}^{-3}$ 

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	0,0037	0,0049	0,0046	0,0114	0,0043	0,0062	0,0024	0,0046
LOD	0,0099	0,0338	0,0378	0,0176	0,0313	0,0234	0,0159	0,0269
LOQ	0,0301	0,1025	0,1144	0,0533	0,0949	0,0708	0,0482	0,0815
LOD <sup>2</sup>	0,0082	0,0280	0,0312	0,0138	0,0254	0,0193	0,0132	0,0222
LOQ <sup>2</sup>	0,0274	0,0932	0,1039	0,0458	0,0845	0,0644	0,0438	0,0741

<sup>1</sup> Limite de detecção inicial; <sup>2</sup> definição anterior IUPAC (SILVA et al., 2016). Obs.: cor vermelha indica que o valor do primeiro calibrador foi muito alto, portanto, classificado como inadequado.

A avaliação dos parâmetros de desempenho das curvas dos cátions, seguiu a mesma abordagem adotada para os ânions. A partir dos resultados foi possível comprovar a homocedasticidade da resposta instrumental e pelos valores do teste *F* (ANOVA-LOF) apresentados na **Tabela 6**, a linearidade se mostrou adequada para todos os cátions, ( $F < F$  tabelado) (MILLER & MILLER, 2005).

**Tabela 6** - Parâmetros das curvas analíticas dos CÁTIONES estudados em S. J. do Rio Preto -  $\mu\text{g L}^{-1}$ 

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<sup>1</sup> (a)	-537,374	20638,266	-933,900	-1496,235	6165,866
<sup>2</sup> (b)	199,604	195,554	126,240	470,924	271,335
R <sup>2</sup>	0,9983	0,9964	0,9985	0,9984	0,9977
<sup>3</sup> g ( $\leq 0,05$ ):	0,0008	0,0018	0,0007	0,0008	0,0011
<i>F</i>	1,585	1,891	2,696	1,668	0,217
<i>F</i> <sub>tab</sub>	6,226	6,226	6,226	6,226	6,226
<sup>4</sup> R <sub>média</sub> %	100,61	98,90	100,60	100,61	100,21

<sup>1</sup>coeficiente angular; <sup>2</sup> coeficiente angular <sup>3</sup>Função g; <sup>4</sup>recuperação média (%)

De forma semelhante aos ânions, o LOD e LOQ (abordagem atual), apresentados na **Tabela 7 e 8**, puderam ser considerados, uma vez que o valor da função g, (**Tabela 6**) apresentou de acordo ao critério ( $< 5\%$ ), com pequena dispersão dos sinais.

**Tabela 7** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONES presentes nas amostras coletadas em S. J. do Rio Preto, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$ 

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	12,014	29,978	29,479	8,933	63,611
LOD	51,545	148,435	92,873	19,190	115,978
LOQ	156,196	449,802	281,435	58,150	351,449
LOD <sup>2</sup>	42,457	122,264	76,499	15,806	95,530
LOQ <sup>2</sup>	141,522	407,546	254,996	52,688	318,433

<sup>1</sup> Limite de detecção inicial; <sup>2</sup> definição anterior IUPAC (SILVA et al., 2016). Obs.: cor vermelha indica que o valor do primeiro calibrador foi muito alto, portanto, não adequado.

Na **Tabela 8** estão expressos os resultados da **Tabela 7**, em  $\mu\text{g m}^{-3}$  para facilitar a avaliação dos resultados das amostras. Neste grupo, também se observaram alguns valores, em dias esporádicos, abaixo do LOQ, porém puderam ser contornados garantindo que estavam acima do LOD inicial além das correlações verificadas.

**Tabela 8** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONS presentes nas amostras coletadas em S. J. do Rio Preto, expressos em  $\mu\text{g m}^{-3}$

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	0,0030	0,0075	0,0074	0,0022	0,0159
LOD	0,0129	0,0371	0,0232	0,0048	0,0290
LOQ	0,0390	0,1125	0,0704	0,0145	0,0879
LOD <sup>2</sup>	0,0106	0,0306	0,0191	0,0040	0,0239
LOQ <sup>2</sup>	0,0354	0,1019	0,0637	0,0132	0,0796

<sup>1</sup> Limite de detecção inicial; <sup>2</sup> anterior definição IUPAC (SILVA et al., 2016).

Outro parâmetro avaliado, foi a recuperação, que possui relação direta com a exatidão do método e segundo a IUPAC e Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM, 2012) expressa “o grau de concordância entre o valor aceito como verdadeiro e o valor medido por um número infinito de replicatas”. Foram empregados os sinais dos padrões (em condições de precisão intermediárias), para uma avaliação do desempenho das curvas referente a esse parâmetro. Os valores médios por mensurando estão apresentados na **Tabela 3** para os ânions e **Tabela 6** para os cátions. De acordo com esses valores médios, todos apresentaram-se satisfatórios próximos a 100%.

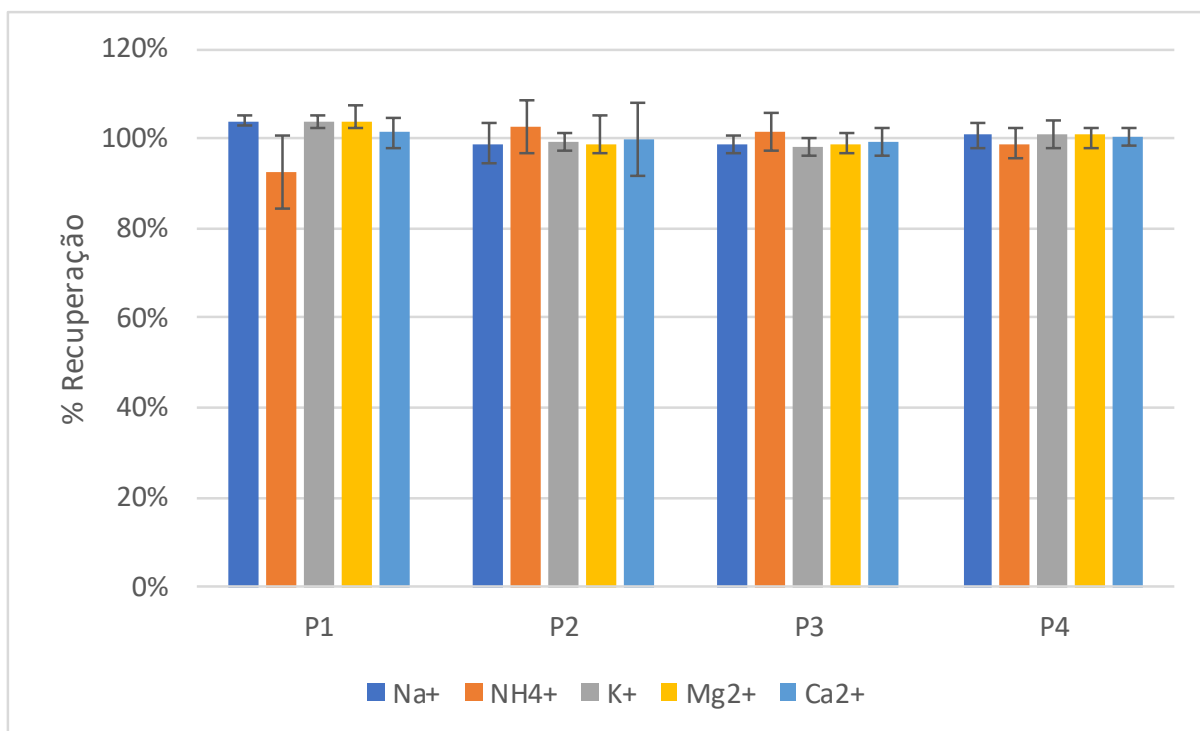
Uma avaliação detalhada das recuperações médias para as curvas de ânions e cátions, apresentadas nas **Figura 38** e **39**, respectivamente, permitiram uma previsão sobre o comportamento dos efeitos sistemáticos nos resultados (CORDEIRO et al., 2018). Foram realizadas 5 replicatas em cada concentração com soluções mistas, simulando as amostras. Nas figuras estão apresentadas as médias das 5 replicadas em cada concentração (P1 a P4).

Na **Figura 38** verifica-se um comportamento homogêneo de maneira geral na recuperação, com exceção da solução de menor concentração (P1), que como o esperado possui valores superestimados (> 100%). O oxalato foi o que apresentou maior variabilidade na recuperação, como pode ser visualizado.

Na **Figura 39** estão apresentadas as médias de recuperação nas curvas de cátions. Verifica-se uma maior variabilidade dos resultados, inter e intra os padrões, quando comparado ao resultado dos ânions (**Figura 38**). De maneira geral os resultados são adequados, uma vez





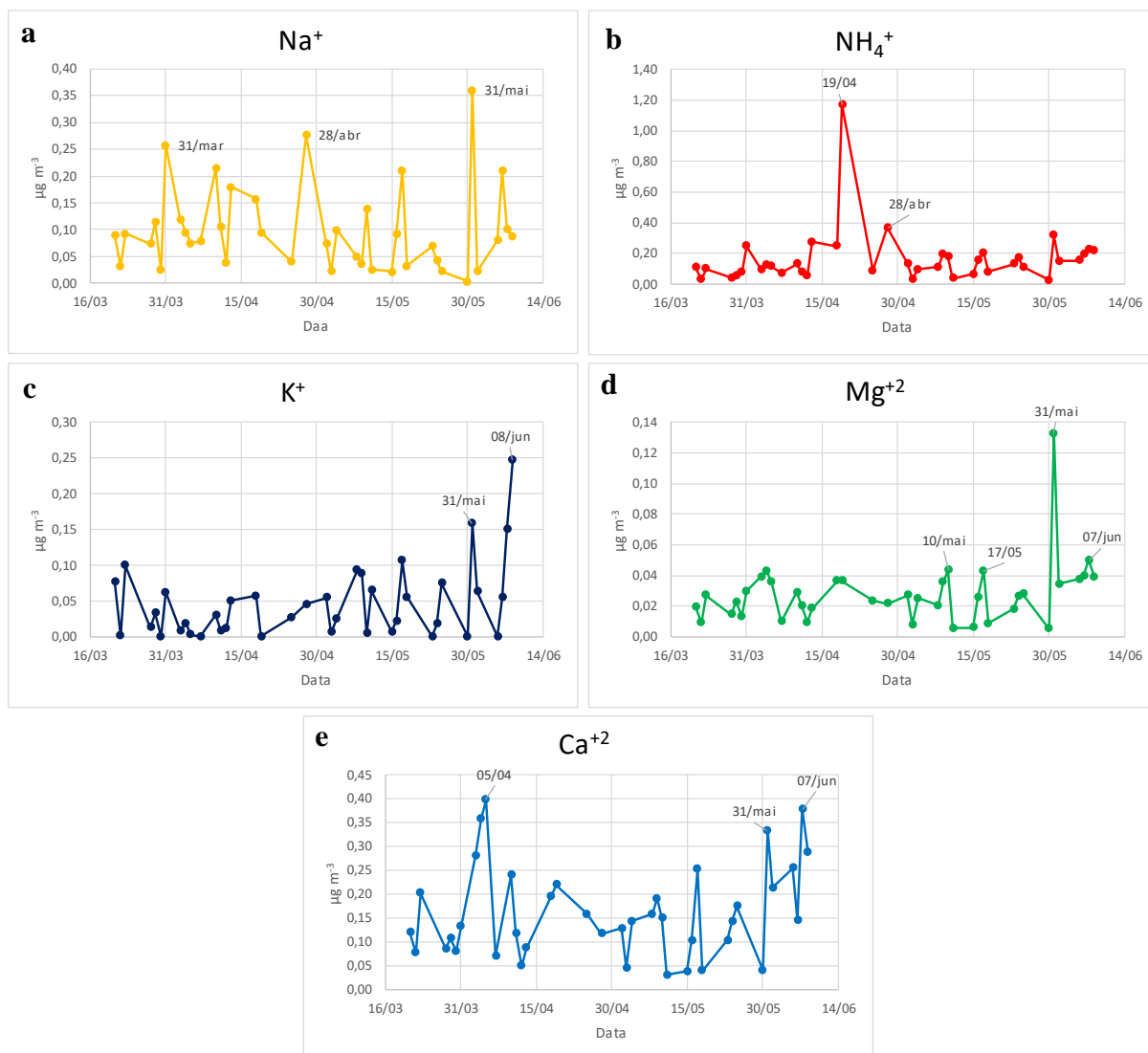
**Figura 39** - Médias das recuperações nos cátions nos padrões 1 a 4

#### 4.1.4.2 Análise da Fração Grosseira - PM<sub>10-2,5</sub>

A análise da fração hidrossolúvel foi realizada em todas as amostras obtidas na campanha de São José do Rio Preto, no período de 21 de março a 09 de junho de 2017, totalizando 90 amostras, 45 dias de coleta. A análise incluiu os filtros branco, submetidos a todo o processo de extração empregado nas amostras. Foram identificados os cátions: sódio, amônio e potássio nos filtros da fração fina e grosseira, para os ânions, identificou-se todos elementos, com exceção do oxalato. Os valores obtidos foram descontados de todas as amostras, eliminado a possível interferência dos componentes dos filtros, do processo de extração e da água.

Na **Figura 40** está apresentado o perfil temporal dos cátions da fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>) onde foi possível visualizar a variação ao longo do período de coleta e observar o decréscimo da concentração dos cátions em vários dias que coincidiram ao regime de chuva no período.

**Figura 40** - Perfil temporal dos cátions da fação  $PM_{10-2,5}$  de S. J. do Rio Preto: a)  $Na^+$ , b)  $NH_4^+$ , c)  $K^+$ , d)  $Mg^{2+}$  e e)  $Ca^{2+}$



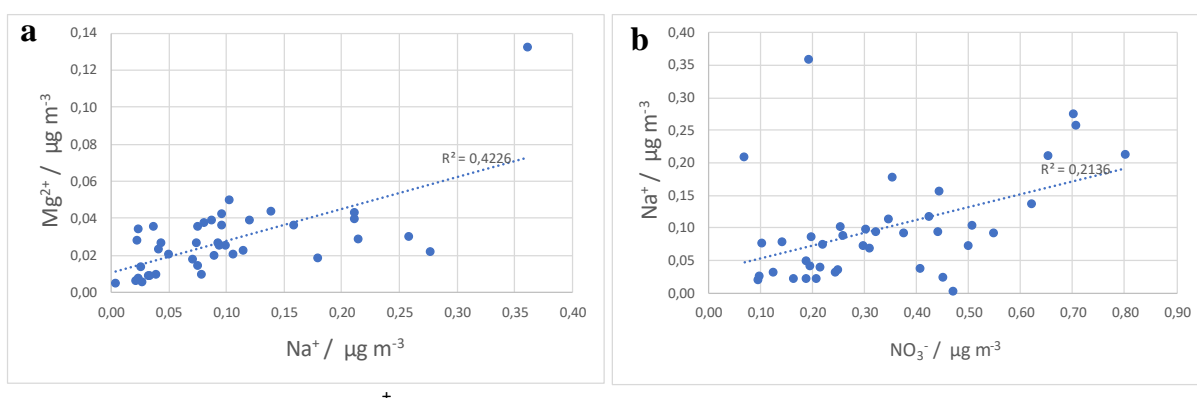
Na **Tabela 9** está apresentado o resumo estatístico dos resultados das concentrações dos cátions na fração grosseira ( $PM_{10-2,5}$ ). A partir da concentração média, os cátions estavam presentes no aerossol na seguinte ordem:  $Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{2+}$ .

**Tabela 9** – Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira –  $PM_{10-2,5}$  -  $\mu g m^{-3}$

	Na	$NH_4^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$
<b>C Média</b>	0,0989	0,0525	0,1602	0,0279	0,1610
<b>SD</b>	0,0799	0,0530	0,1829	0,0209	0,0982
<b>CV %</b>	80,8%	101,1%	114,1%	75,1%	60,9%
<b>Máximo</b>	0,3606	0,2474	1,1699	0,1327	0,3978
<b>Mínimo</b>	0,0032	0,0002	0,0233	0,0050	0,0301

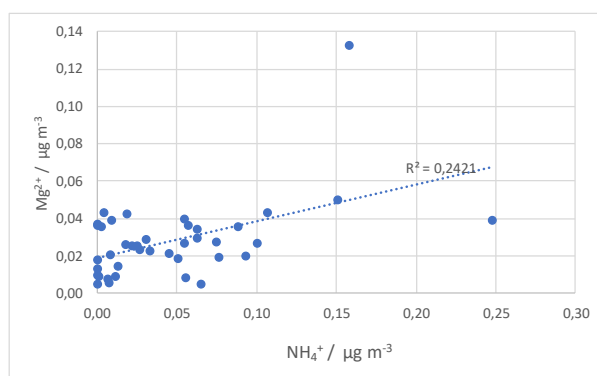
Iniciando pela avaliação do perfil do cátion sódio, **Figura 40a**, verificou-se que a variação de concentração se deu de 0,0032 a 0,3606  $\mu\text{g m}^{-3}$ , **Tabela 9**. Os maiores valores foram observados em 31 de maio, 28 abril e 31 de março. O elemento sódio na fração grosseira é normalmente de origem mineral, como já apresentado nos resultados de WD-XRF e corroborados pelas correlações obtidas com o cátion magnésio ( $R^2 > 0,42$ ) e com o ânion nitrato ( $R^2 > 0,21$ ), apresentado na **Figura 41 a e b**

**Figura 41** - Correlação das concentrações de  $\text{Na}^+$  com a)  $\text{Mg}^{2+}$  e b)  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{PM}_{10-2,5}$



O perfil do cátion amônio apresentou uma variação de concentração LOD a 0,25  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com maiores valores em 08 de junho seguido de 31 maio. O  $\text{NH}_4^+$  é notadamente de origem antrópica, emitido pelo solo em culturas agrícolas, setor agropecuária, principalmente na digestão dos ruminantes, além da possibilidade de origem em processos industriais e de queima de combustíveis fósseis segundo o estudo de SUTTON et al. 2013. Tais fontes têm relação com a região de São José do Rio Preto, como vem sendo discutido nos resultados já apresentados. Uma evidência de uma das origens, está na correlação do  $\text{NH}_4^+$  com o  $\text{Mg}^{2+}$ , apresentado na **Figura 42**, que apesar de baixa ( $R^2 < 0,25$ ) pode indicar a relação com as atividades da agricultura e manejo do solo.

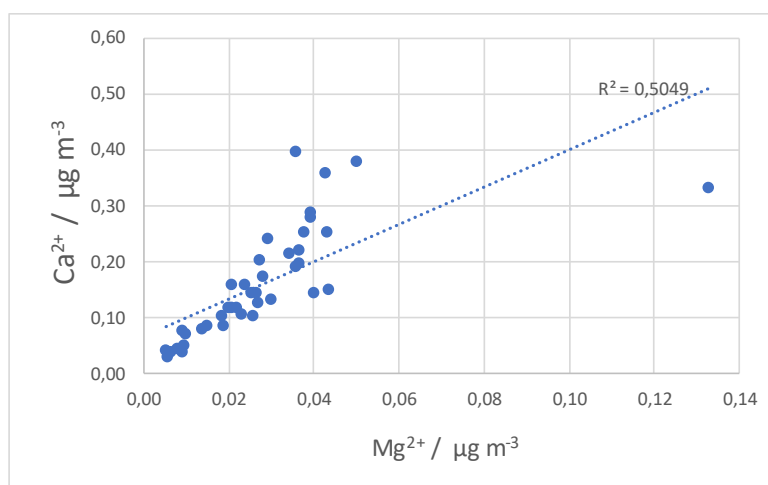
**Figura 42** – Correlação das concentrações dos cátions  $\text{NH}_4^+$  vs  $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{PM}_{10-2,5}$



O cátion potássio foi o que apresentou maior concentração máxima diária detectada na fração grosseira, variando de 0,023 a 1,17  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Pela análise da **Figura 40c**, o dia de concentração máxima foi 19 de abril, coincidindo com a maior concentração de partículas da fração grosseira. Como já foi discutido além das fontes naturais o potássio tem também contribuição antrópica, como indicador de queima de biomassa. Os resultados de PCA, empregando WD-XRF, indicaram uma boa correlação de potássio com magnésio, cálcio e alumínio, porém considerando somente a fração hidrossolúvel a correlação 2D é baixa,  $R^2 < 0,15$ .

Os íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  presentes na fração grosseira, possuem perfis apresentados na **Figura 40 d e e**, respectivamente. A concentração do  $\text{Mg}^{2+}$  variou de 0,005 a 0,133  $\mu\text{g m}^{-3}$  e a do  $\text{Ca}^{2+}$ , de 0,030 a 0,398  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Esses elementos presentes na fração grosseira, têm como maior contribuição a fonte mineral. Este fato pode ser elucidado pelas correlações obtidas,  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{Mg}^{2+}$  ( $R^2 > 0,50$ ), apresentada na **Figura 43** e  $\text{Mg}^{2+}$  vs  $\text{Na}^+$ , **Figura 41a**.

**Figura 43** - Correlação das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{PM}_{10-2,5}$

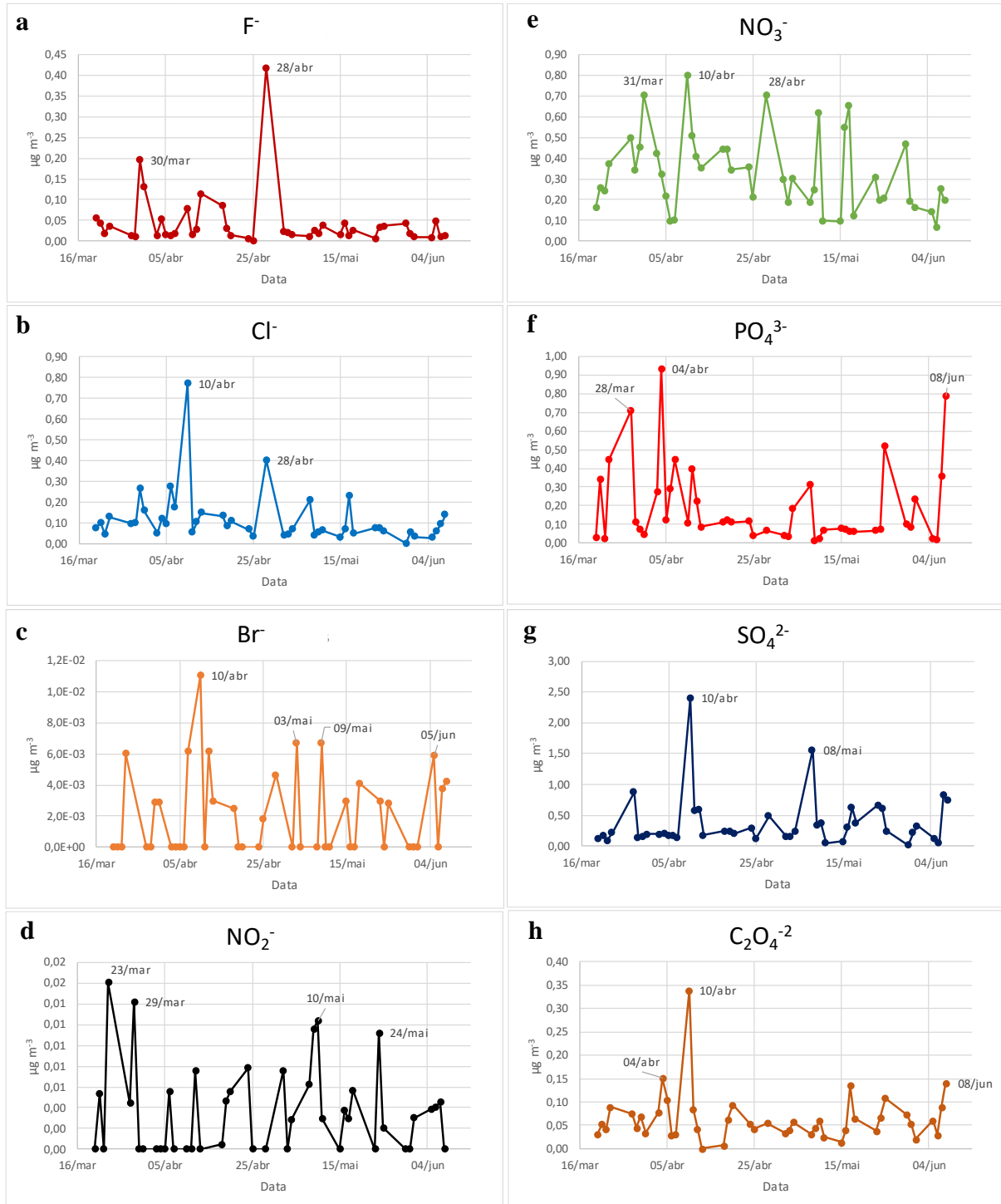


O cálcio apresentou sua concentração máxima na data de 04 de abril (**Figura 40e**), o que pode corresponder à combinação de fontes locais com as de longa distância, uma vez que nesse dia as trajetória de massas de ar indicam a partida do oceano Atlântico (**Figura 2D-I, APÊNDICE D**), o que contribui com o discutido anteriormente na **Figura 26**, resultados obtidos por WD-XRF.

Os perfis temporais dos componentes aniônicos da fração hidrossolúvel, estão apresentados na **Figura 44**. Foram detectados oito ânions: fluoreto, cloreto, brometo, nitrito,

nitrato, fosfato, sulfato e oxalato. Para facilitar a avaliação destas espécies, um resumo estatístico está apresentado na **Tabela 10**.

**Figura 44** - Perfil temporal dos ânions da fação  $PM_{10-2,5}$  de S. J. do Rio Preto: a)  $F^-$ , b)  $Cl^-$ , c)  $Br^-$ , d)  $NO_2^-$ , e)  $NO_3^-$ , f)  $PO_4^{3-}$ , g)  $SO_4^{2-}$  e f)  $C_2O_4^{2-}$



Da análise da **Figura 44** e dos dados da **Tabela 10**, pode se concluir que os componentes aniônicos maioritários da fração grosseira hidrossolúvel foram o sulfato, nitrato e o fosfato. E os minoritários foram brometo e nitrito, apresentando-se na seguinte ordem de concentração média:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^-$ .

**Tabela 10** - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração grosseira –  $\text{PM}_{10-2,5}$  -  $\mu\text{g m}^{-3}$

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Média</b>	0,0462	0,1142	0,0062	0,0046	0,3339	0,1982	0,3881	0,0601
<b>SD</b>	0,0721	0,1307	0,0042	0,0022	0,1877	0,2244	0,4427	0,0339
<b>CV%</b>	156,0	114,5	67,7	48,4	56,2	113,2	114,1	56,5
<b>Máximo</b>	0,4180	0,7707	0,0161	0,0111	0,8010	0,9335	2,4004	0,1504
<b>Mínimo</b>	0,0059	0,0007	0,0005	0,0018*	0,0681	0,0129	0,0163	0,0069

\* Abaixo do LOD

A análise dos componentes minoritários, iniciando pelo ânion brometo, **Figura 44c**, indicou sua presença na fração grosseira, com concentrações baixas, apresentando a máxima de  $0,011 \mu\text{g m}^{-3}$ . A maioria dos dias o ânion apresentou-se abaixo do LOD, não sendo considerado na plotagem. Os estudos de GABRIEL et al., 2002 e SANDER et al., 2003 sugerem que o brometo tem sua origem na queima de combustíveis fósseis e de biomassa

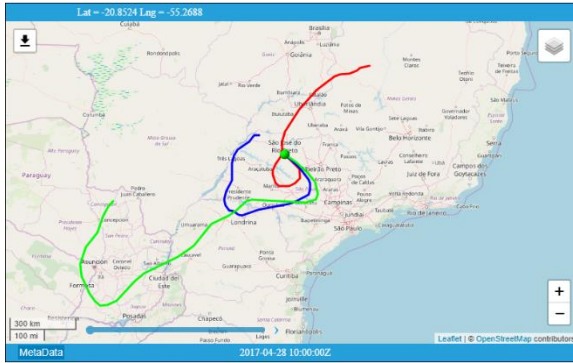
O ânion nitrito, contido na **Figura 44d**, apresentou perfil semelhante ao brometo com concentração máxima também próxima ( $0,016 \mu\text{g m}^{-3}$ ). A origem do nitrito é frequentemente associada a aerossóis secundários, por meio da reação de gases  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) com o radical hidroxila, levando a formação de ácido nítrico e nitroso.

A concentração de nitrito foi baixa possivelmente devido à alta velocidade da taxa de conversão a nitrato (SINHA et al., 2010). O nitrito é um potente agente cancerígeno, causando vários efeitos deletérios à saúde. USTYUGORA et al. (2002) relataram o efeito do nitrito e nitrato nas funções imunes, isto é, proliferação de linfócitos humanos e produção de citocinas. O nitrato não teve efeito no crescimento de linfócitos, mas o nitrito diminuiu a proliferação. Os ânions nitrato e o nitrito são precursores na formação *in vivo* de compostos N-nitroso, potentes carcinógenos animais (WARD et al., 2006).

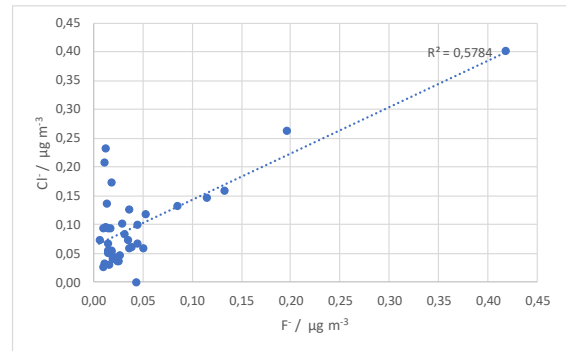
O ânion fluoreto **Figura 44a**, apresentou concentração média baixa ( $0,046 \mu\text{g m}^{-3}$ ), porém houve um pico no dia 28 de abril, com  $0,418 \mu\text{g m}^{-3}$ . Nesta data houve pico de concentração também para os ânions cloreto (**Figura 44b**) e nitrato (**Figura 44e**), o que pode sugerir sua origem natural, da crosta terrestre, que pode ser evidenciado pela trajetória de massa de ar, **Figura 45**, de origem continental. Outra evidência deste fato está na razoável correlação obtida com o cloreto,  $R^2 > 0,57$ , apresentada na **Figura 46**. A presença de fluoreto foi também

detectada pela análise de WD-XRF, tendo apresentado uma concentração relativa de 4%,  
**Figura 15a.**

**Figura 45** - Trajetórias retrógradadas de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 28 de abril de 2017 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.

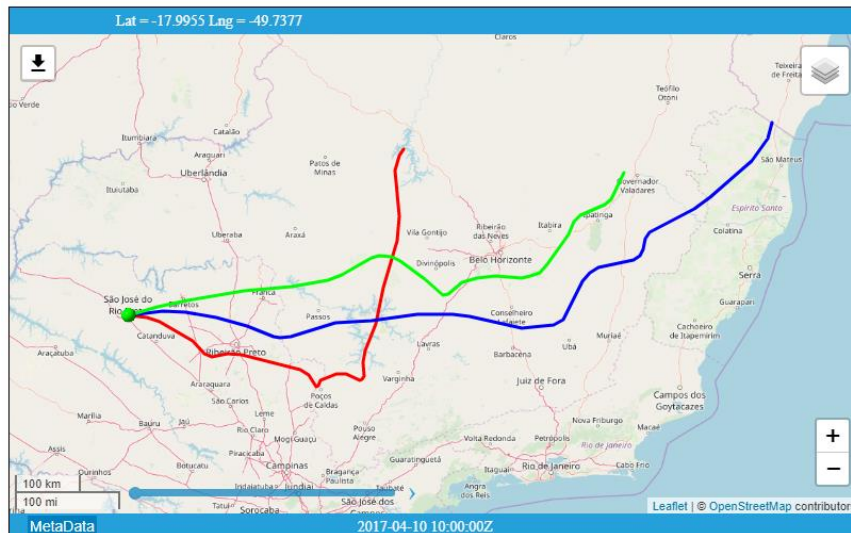


**Figura 46** - Correlação das concentrações de Fluoreto de Cloreto -  $PM_{10-2,5}$

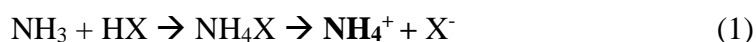


Os ânions nitrato, fosfato e sulfato tem origens semelhantes e compuseram a maior parte da fração hidrossolúvel grosseira do aerossol. Estes apresentaram perfis com alguma semelhança sendo observada a maior concentração dos ânions nitrato e sulfato no dia 10 de abril de 2017. As prováveis fontes que mais contribuíram para a concentração na fração grosseira desses 3 componentes, estão atreladas as atividades da agricultura, como já foi discutido anteriormente. A trajetória de massa de ar do dia 10 de abril, apresentada na **Figura 47**, pode contribuir para a explicação, uma vez que fica explícito que passaram por regiões de intensa atividade agroindustrial, como a região de Ribeirão Preto.

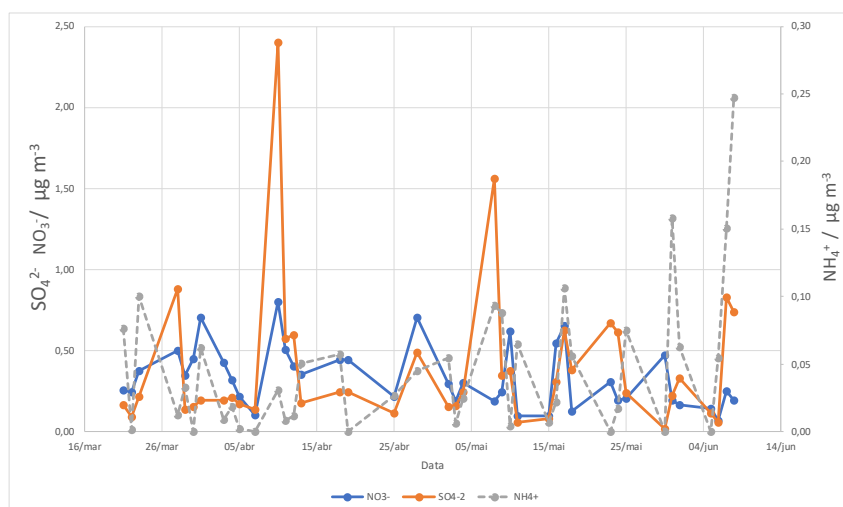
**Figura 47** - Trajetórias retrógradadas de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data: 10 de abril de 2017 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.



Há que se considerar a possibilidade de formação de aerossóis secundários de nitrato e sulfato, principalmente para a fração fina, o que será discutido mais à frente. Mas, a respeito da eventual contribuição de aerossóis secundários, uma possível evidência desta contribuição está na compatibilidade dos perfis de concentração dos íons sulfato, nitrato e amônio, o que pode indicar a reação de neutralização dos ácidos formados (equação 1).



**Figura 48** – Perfil comparativo das concentrações de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  – fração  $\text{PM}_{10-2,5}$



Na **Figura 44h**, está apresentado o perfil do oxalato, o ânion orgânico hidrossolúvel identificado com concentração apreciável na maioria das amostras. As fontes e vias de formação do aerossol de oxalato ainda estão sob investigação. O oxalato pode ser emitido diretamente da queima de combustíveis fósseis, de biomassa e de atividade biogênica (JIANG et al., 2011). Entretanto, muitos estudos sugeriram a existência de uma fonte secundária global além das fontes primárias do íon (KAWAMURA et al., 1995; KAWAMURA e SAKAGUCHI, 1999; KERMINEN et al., 2000; YAO et al., 2002), principalmente na fração fina. As fontes primárias de oxalato são plausíveis para a região de São José do Rio Preto a considerar o que já foi discutido.

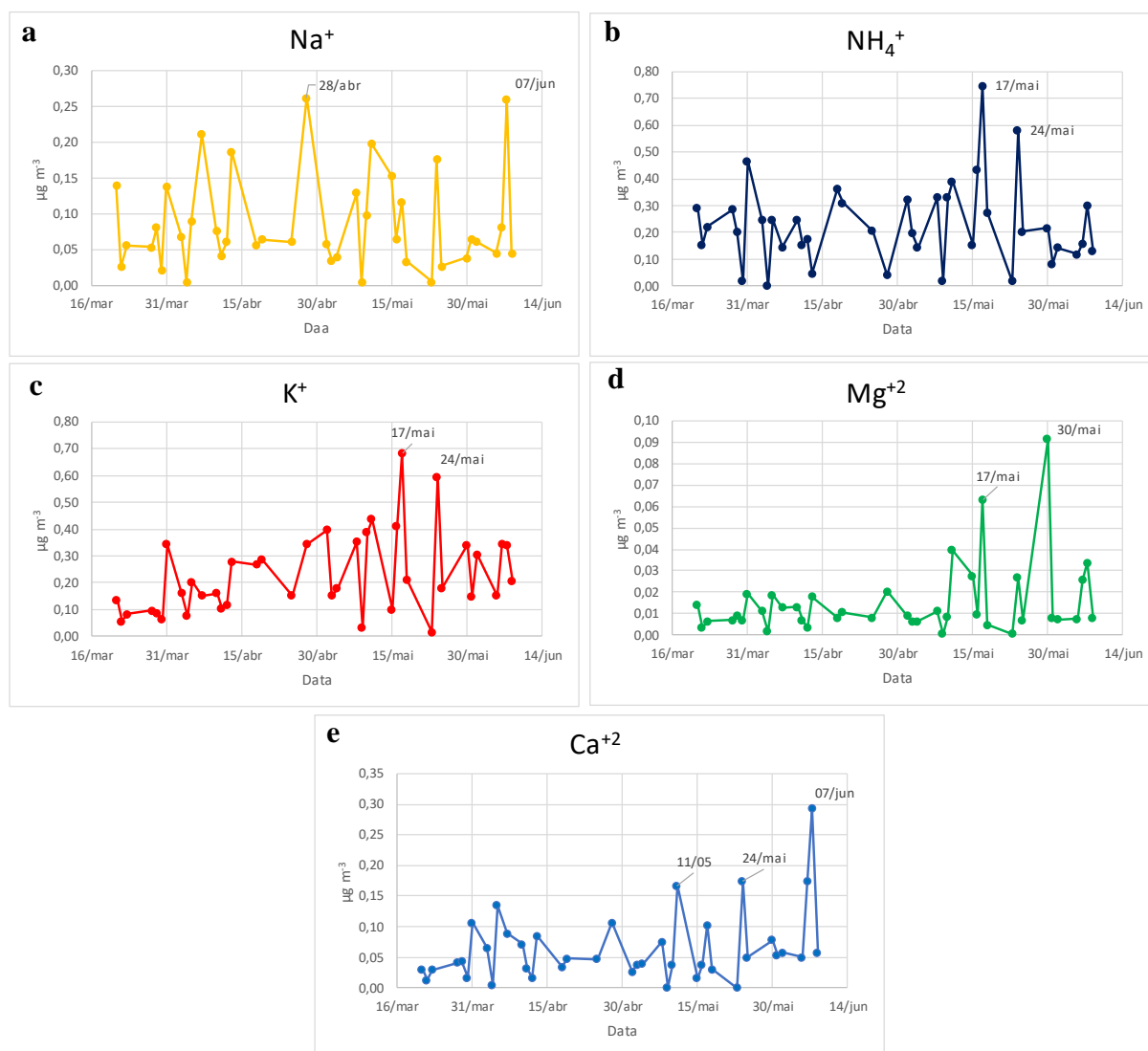
#### 4.1.4.3 Análise da Fração Fina - $\text{PM}_{2,5}$

Na **Figura 49** é apresentado o perfil temporal de concentração dos cátions que foram detectados na fração hidrossolúvel fina do aerossol. Em paralelo à análise do resumo estatístico que é apresentado na **Tabela 11**, perante a concentração média, os cátions que estavam presentes na fração fina seguem a ordem:  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ . Perante este resultado



ficou evidente a dominância e constância de fontes antrópicas na fração fina, tendo como representantes o  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+$ , considerando que foram os que apresentaram a menor variabilidade (CV) no período de coleta, 65 e 66%, respectivamente. Os demais cátions são de origem majoritariamente natural.

**Figura 49** - Perfil temporal dos cátions da fração  $\text{PM}_{2,5}$  de S. J. do Rio Preto: a)  $\text{Na}^+$ , b)  $\text{NH}_4^+$ , c)  $\text{K}^+$ , d)  $\text{Mg}^{2+}$  e e)  $\text{Ca}^{2+}$

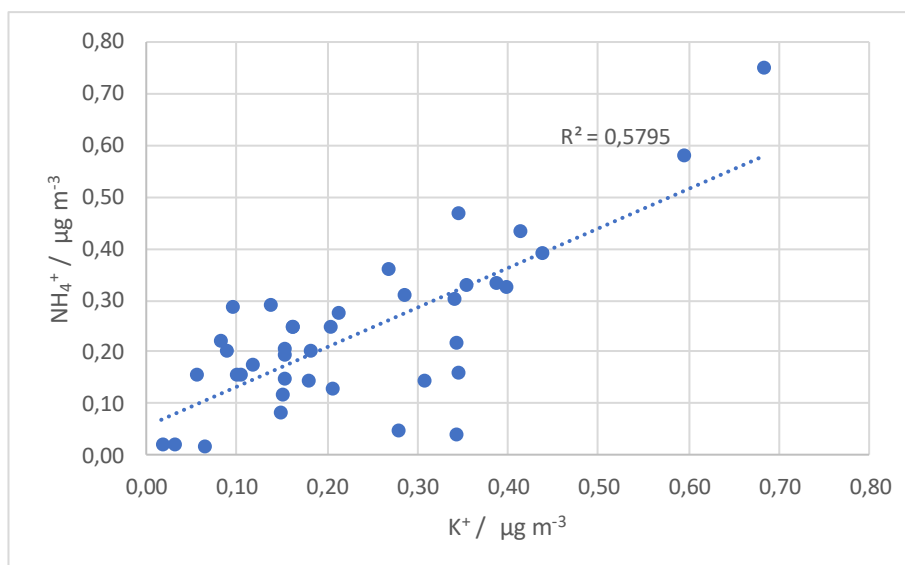


**Tabela 11** - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração fina –  $\text{PM}_{2,5}$  –  $\mu\text{g m}^{-3}$

	Na	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
<b>CMédia</b>	0,0856	0,2337	0,2285	0,0150	0,0659
<b>SD</b>	0,0670	0,1523	0,1510	0,0172	0,0578
<b>CV %</b>	78,3%	65,2%	66,1%	114,6%	87,6%
<b>Máximo</b>	0,2622	0,7480	0,6828	0,0915	0,2929
<b>Mínimo</b>	0,0040	0,0172	0,0167	0,0005	0,0006

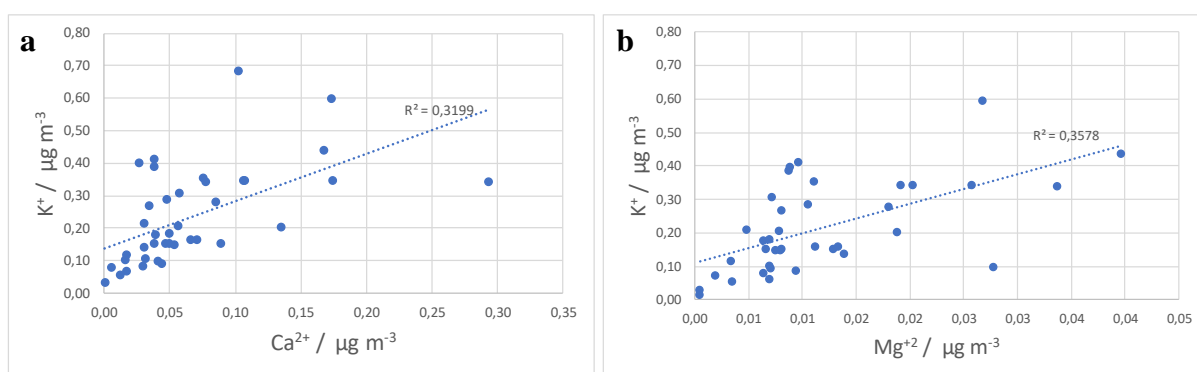
Outra evidência da relação dos cátions amônio e potássio com fontes antrópicas na fração fina está na sua correlação, conforme pode ser visualizado na **Figura 50**, apresentando  $R^2 = 0,58$ . Os picos de concentração para ambos também coincidiram, 1ª máxima em 17 de maio e 2ª em 24 de maio.

**Figura 50** - Correlação das concentrações de  $F^-$  vs  $Cl^-$  -  $PM_{2,5}$



O cátion potássio obteve correlação também com os cátions cálcio e magnésio, de origem notadamente mineral, do solo, ou do seu manejo, pelas atividades agricultáveis. A **Figura 51 a e b** apresenta essas correlações.

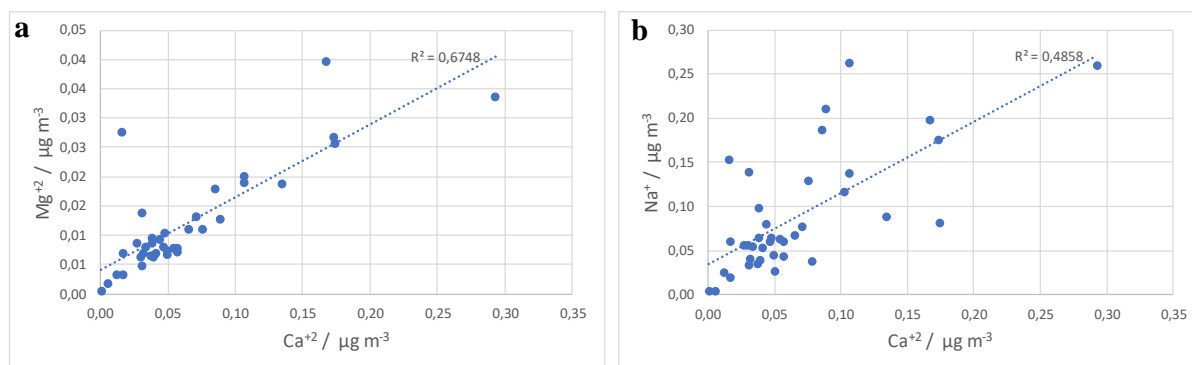
**Figura 51** - Correlação das concentrações de  $K^+$  com a)  $Ca^{2+}$  e b)  $Mg^{2+}$  -  $PM_{2,5}$



$Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  também se relacionam entre si, dando sustentação a essa proposta da origem comum, uma vez que apresentam uma boa correlação com o  $R^2 = 0,68$ , conforme consta na **Figura 52a**. Esta correlação também ficou explícita nos resultados de WD-XRF, por meio da

PCA, apresentado na **Figura 16b**, 3º quadrante. O  $\text{Ca}^{2+}$  também apresentou razoável correlação com o  $\text{Na}^+$ ,  $R^2 = 0,49$ , apresentado na **Figura 52b**.

**Figura 52** - Correlação das concentrações Cálcio com a)  $\text{Mg}^{2+}$  e b)  $\text{Na}^+$  -  $\text{PM}_{2,5}$



Os perfis dos ânions da fração fina ( $\text{PM}_{2,5}$ ) estão apresentados na **Figura 53 a a h** e o respectivo resumo estatístico está contido na **Tabela 12**. A partir da análise dos resultados verificou-se que os componentes aniônicos da fração fina ordenados por concentração foram:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^-$ . Os três primeiros ânions foram os mesmos nas duas frações, com inversão de posição do nitrato e fosfato para a fração  $\text{PM}_{10-2,5}$ . O oxalato na fração fina apresentou média maior que do cloreto e do brometo, o qual esteve abaixo do LOD em praticamente todas as amostras.

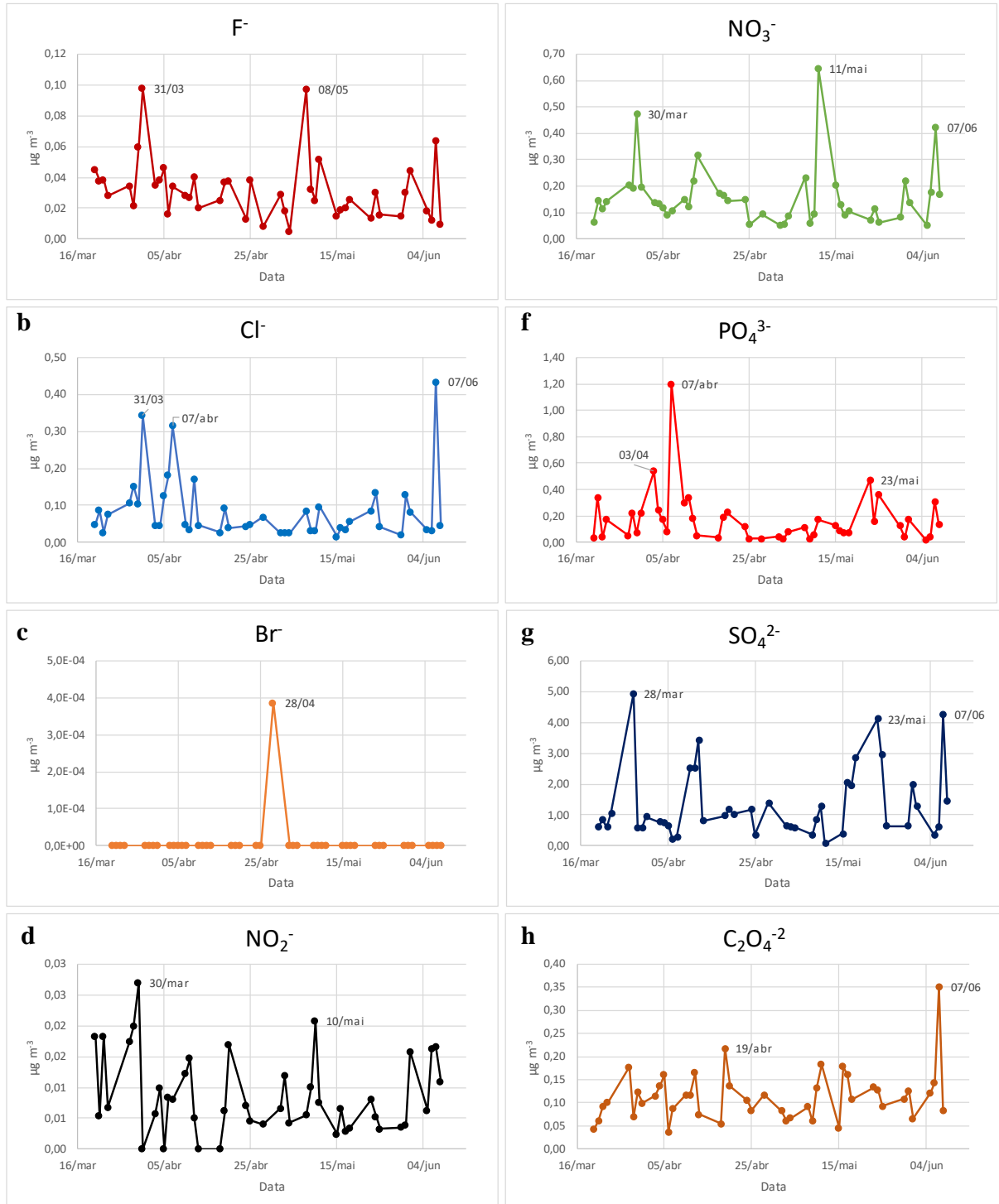
**Tabela 12** - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração fina –  $\text{PM}_{2,5}$  -  $\mu\text{g m}^{-3}$

	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
<b>Média</b>	0,0321	0,0865	0,0094	<LOD	0,1634	0,1781	1,3751	0,1175
<b>SD</b>	0,0202	0,0901	0,0061	-	0,1196	0,2093	1,1973	0,0552
<b>CV</b>	0,6293	1,0418	0,6539	-	0,7320	1,1751	0,8707	0,4702
<b>Máximo</b>	0,0978	0,4334	0,0269	<LOD	0,6446	1,1990	4,9366	0,3505
<b>Mínimo</b>	0,0051	0,0155	0,0024	<LOD	0,0523	0,0160	0,0739	0,0463

A respeito dos componentes majoritários da fração fina, sulfato, fosfato e nitrato, não houve correlação satisfatória entre si o que pode sugerir que há distinção das fontes emissoras destes. Foram propostos anteriormente, pelos resultados de WD-XRF E FEG-EDS, que uma das fontes para estes ânions, seria as atividades da agricultura, pelo emprego de fertilizantes e para espécies de enxofre a possibilidade de contribuição de emissões veiculares e industriais (fontes secundárias). De posse dos resultados da fração hidrossolúvel foi possível sugerir a

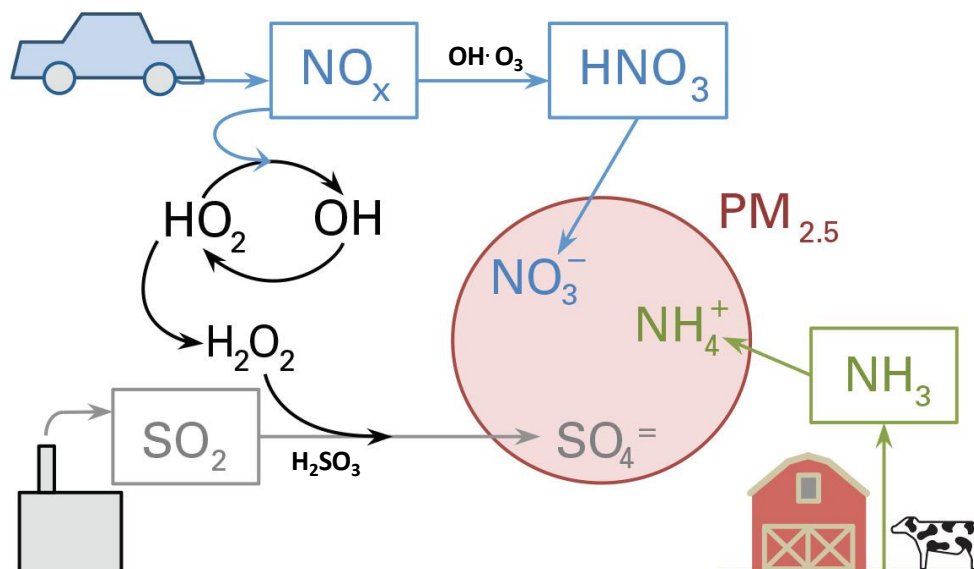
contribuição das fontes secundárias para os aerossóis com sulfato e nitrato e apenas primárias para fosfato, pois a única e baixa correlação obtida foi com cloreto  $R^2 = 0,22$ .

**Figura 53** – Perfil temporal dos ânions da fração  $PM_{2,5}$  de S. J. do Rio Preto: a)  $F^-$ , b)  $Cl^-$ , c)  $Br^-$ , d)  $NO_2^-$ , e)  $NO_3^-$ , f)  $PO_4^{3-}$ , g)  $SO_4^{2-}$  e h)  $C_2O_4^{2-}$



As principais vias para produção de aerossóis de origem secundárias com nitrato, sulfato e amônio, na fração fina estão esquematizadas na **Figura 54**.

**Figura 54** – Desenho esquemático das reações de formação dos aerossóis secundários de sulfato, nitrato e amônio.



Fonte: Adaptado de SOUZA et al., 2017

Iniciando pelo sulfato, maior componente aniônico da fração fina, conforme proposto pela **Figura 54**, pode ter sido formado pela emissão de  $\text{SO}_2$  de processos industriais, mas uma outra potencial e provável fonte são as emissões veiculares, principalmente nos veículos movidos a diesel, uma vez que na realidade o processo de combustão pode gerar uma série de componentes como proposto nas equações 2 e 3 (BAIRD, 2011).

**Condição esperada (IDEAL)** :  $\text{Combustível} + \text{ar} [\text{O}_2 \text{ e } \text{N}_2] \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{calor}$  (2)

**Realidade**:  $\text{Combustível} + \text{ar} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{calor} + \text{NO}_x + \text{SO}_2 + \text{CO} + \text{Material}$

**Particulado** + combustível não queimado (hidrocarbonetos) + COVs (3)

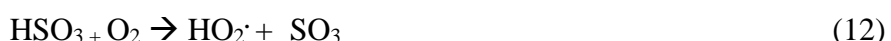
Considerando as **equações 2 e 3** e o esquema da **Figura 54** pode se afirmar que é provável que boa parte do aerossol secundário produzido na fração fina advinha de emissões veiculares, a considerar a dinâmica da cidade de São José do Rio Preto, no que tange a circulação veicular nos seus entornos.

Segundo o estudo de SOUZA et al., 2017 as possíveis reações de formação de aerossóis de nitrato configuram-se como reações homogêneas durante o dia, via radical hidroxila ( $\text{OH}\cdot$ ), representado na **equação 4**, devido a fotodegradação do ozônio, **equações 5 e 6**, e heterogêneas durante a noite, por meio do ozônio e formação de radical nitrato, **equação 7**, seguido da

formação da espécie  $\text{N}_2\text{O}_5$ , culminando no  $\text{HNO}_3$  em meio aquoso, pelo vapor de água, **equações 8 e 9**, respectivamente. A neutralização do ácido formado se dá com a participação da amônia, reação-ácido base produzindo íons amônio e os nitratos em fase aquosa, **equação 10**, justificando a presença de ambos na fase aquosa, uma vez que o amônio foi o cátion de maior concentração média da fração fina (SEINFELD e PANDIS, 2006; ALLEN et al., 2015).



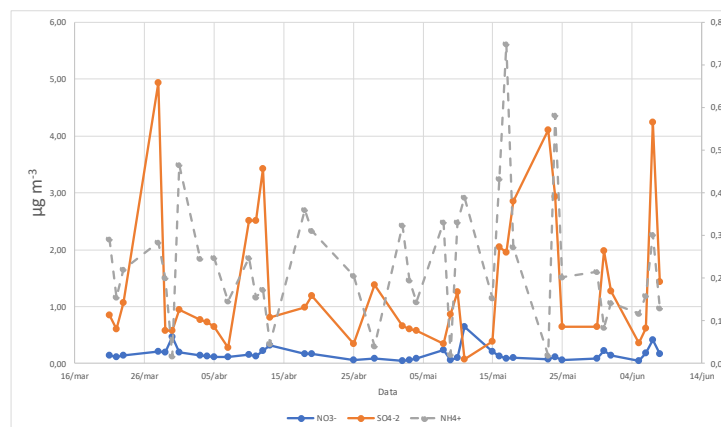
Os mecanismos de formação dos aerossóis de sulfato também foram propostos, no estudo de SOUZA et al., 2017, a partir de reações semelhantes ao nitrato, com participação de radicais hidroxila, peróxido e ozônio. As reações estão apresentadas nas **equações 11 a 17**.



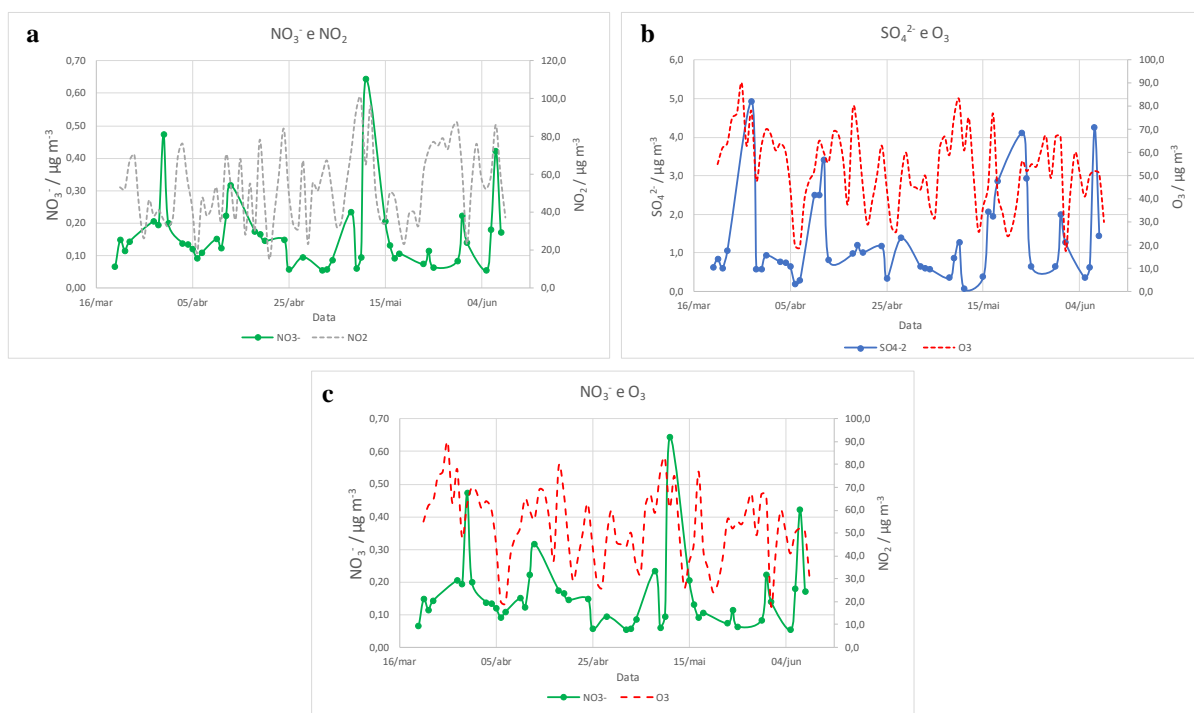
As reações apresentadas podem ser comparadas aos perfis dos íons amônio, sulfato e nitrato, apresentados na **Figura 55**. Avaliando sulfato e amônio houve semelhança na tendência das concentrações. Este resultado pode ser comparado também às concentrações dos gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  obtidas da CETESB, na plataforma QUALAR (**ANEXO 1**) (CETESB, 2019), com as dos

ânions nitrato e sulfato, que estão apresentadas na **Figura 56**, verificando tendências semelhantes.

**Figura 55** - Perfil comparativo das concentrações de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^-$  – fração  $\text{PM}_{2,5}$



**Figura 56** – Perfil comparativo da concentração de a)  $\text{NO}_3^-$  e o gás  $\text{NO}_2$ ; b)  $\text{SO}_4^{2-}$  e Ozônio e c)  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{O}_3$  – concentração dos gases obtidas da CETESB – plataforma QUALAR



Gráficos de correlações 2D foram construídos entre os ânions e gases  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  apresentados na **Figura 56**, além de índice de radiação ultravioleta e umidade relativa, buscando elucidar contribuições de aerossóis secundários propostas, porém se apresentaram bastante fracas, sendo a melhor obtida  $\text{NO}_2$  vs  $\text{NO}_3^-$ , com  $R^2 = 0,11$ . Uma das explicações para esta observação pode estar na diferença na escala de tempo do período de coleta, pois os dados

da CETESB são expressos nas 24 h do dia e do presente estudo, contado 24 h constadas a partir do início da coleta, que usualmente iniciou-se no período da manhã, além da possibilidade de transporte de longa distância, a cinética das reações envolvidas e a contribuição das fontes primárias na concentração de nitrato e sulfato.

O quarto ânion na ordem de concentração foi o oxalato tendo apresentado concentração média de  $0,118 \mu\text{g m}^{-3}$  com máxima de  $0,351 \mu\text{g m}^{-3}$ , registrada no dia 07 de junho de 2017, e 2ª máxima no dia 19 de abril, conforme pode ser visualizado na **Figura 53h**. Valores próximos ao observado pelo estudo de JIANG et al., 2011,  $0,07 - 0,41 \mu\text{g m}^{-3}$  e YANG et al., 2005  $0,22-0,30 \mu\text{g m}^{-3}$  em cidades da China, de poluição intensa.

Com o objetivo de identificar as possíveis fontes do aerossol com oxalato, obteve-se a correlação com alguns componentes aniônicos e gasosos que poderiam ser indicadores ou rastreadores das principais fontes, para verificar sua inter-relação, por meio da análise de correlação (JIANG et al., 2011). O  $\text{SO}_4^{2-}$  e o  $\text{NO}_3^-$  foram empregados como indicador de formação secundária por outros caminhos, os gases  $\text{NO}_2$  e  $\text{NO}_x$  foram tomados como possíveis precursores de formação secundária, o  $\text{K}^+$  para queima de biomassa (YAMASOE et al., 2000; YAO et al., 2004; FALCOVICH et al., 2005; HUANG et al., 2006),  $\text{Ca}^{2+}$ , como indicador de fonte crostal e  $\text{NO}_2^-$  para emissão veicular (KESSLER and PLATT, 1984; PITTS et al., 1984; WANG et al., 2007), fonte primária. Os resultados das correlações estão apresentados na **Tabela 13**.

**Tabela 13** – Correlação ( $R^2$ ) da concentração de íons oxalato com  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$

$R^2$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{K}^+$	$\text{NO}_2^1$	$\text{NO}_x^1$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,29	0,17	0,02	0,39	0,09	0,11	0,23

<sup>1</sup>Dados obtidos da CETESB plataforma QUALAR.

Os resultados da **Tabela 13**, indicam uma baixa correlação do oxalato com os componentes relatados, com  $R^2$  variando de 0,02 - 0,29. Uma primeira explicação para este resultado pode ser pela influência das estações do ano, uma vez que as coletas aconteceram no outono (20/março a 21/junho) e o estudo de JIANG et al., 2011 também apresentou valores baixos nessa estação.

Tomando por base as melhores correlações encontradas, o  $\text{Ca}^{2+}$  está atrelado a fontes crostais, o que pode sugerir uma das contribuições de fontes para o oxalato (produção biogênica). A segunda melhor correlação foi do  $\text{SO}_4^{2-}$ , pois na cidade de São José do Rio Preto, deve haver contribuição de fontes secundárias, como já discutido, por meio de emissão veicular



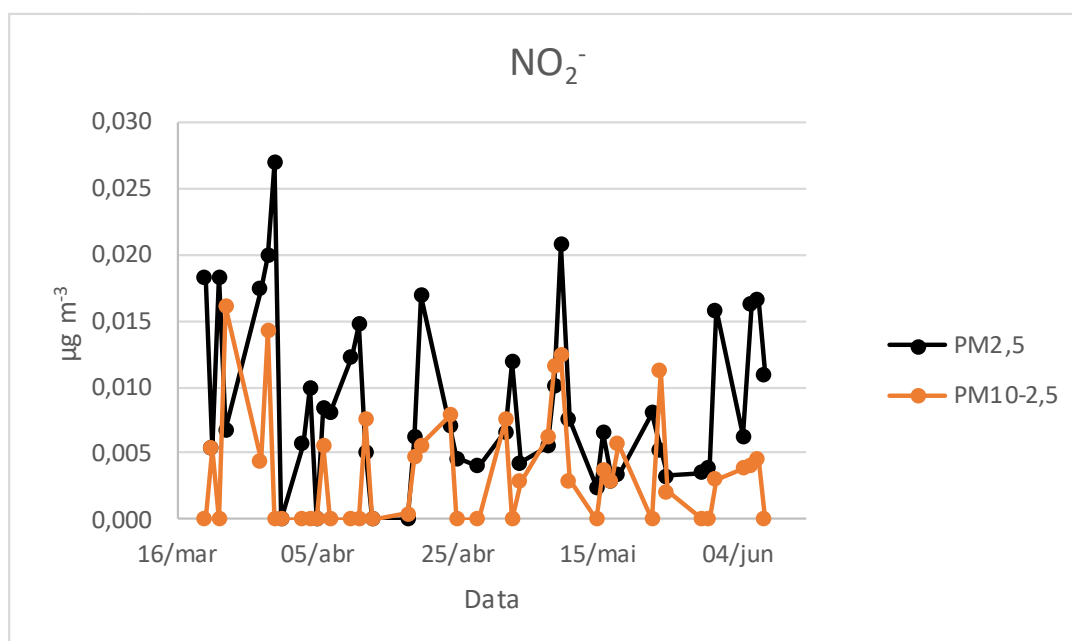
de  $\text{SO}_2$  seguida da correlação com  $\text{NO}_x$ , que pode indicar uma possível via de formação semelhante, sugerindo uma contribuição de fonte secundárias. A partir destes resultados não foi possível afirmar qual a fonte que possuiu maior contribuição para o oxalato, podendo significar, a princípio que se trata de uma combinação das potenciais fontes do ânion, semelhante ao discutido para a fração grosseira.

$\text{Cl}^-$  e  $\text{F}^-$  apresentaram correlação de  $R^2 = 0,36$  o que pode sugerir a contribuição de fontes minerais, comuns para ambos, principalmente os argilominerais. Esta constatação corrobora o resultado de PCA para o WD-XRF da fração fina, **Figura 16b**, na qual pode ser visualizada a ótima correlação de fluoreto com silício, presente na estrutura das argilas.

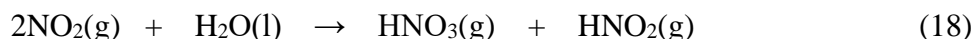
Para o cloreto, fica explícito ainda a contribuição de sais marinho (PELICHIO et al., 2006; MIHAJLIDI-ZELIC et al., 2015), uma vez que nos dias de picos de concentração, 31 de março e 08 de maio as massas de ar que chegaram em São José do Rio Preto, partiram do oceano Atlântico ou passaram por ele, conforme pode ser visualizado nas respectivas trajetórias apresentadas no **APÊNDICE B, Figuras 2BII e III**.

O valor de  $\text{NO}_2^-$  na fração fina apresentou-se superior ao da fração grosseira, conforme pode ser visualizado na **Figura 57**, porém abaixo do limite de quantificação. Sua origem normalmente está atrelada a fonte secundária. O nitrito apresentou toxicidade elevada para a saúde, é potencial carcinógeno, como já relatado. Sua origem normalmente está atrelada à fonte secundária.

**Figura 57** – Perfil das concentrações de  $\text{NO}_2^-$  na fração fina e grosseira



Uma potencial via de formação de nitrito está na reação de produção heterogênea do ácido nitroso, **equação 18** (BRÖSKE et al., 2003; AMMANN et al., 1998) uma vez que o aerossol fornece uma superfície para reações heterogêneas com os gases, atuando como catalizador.



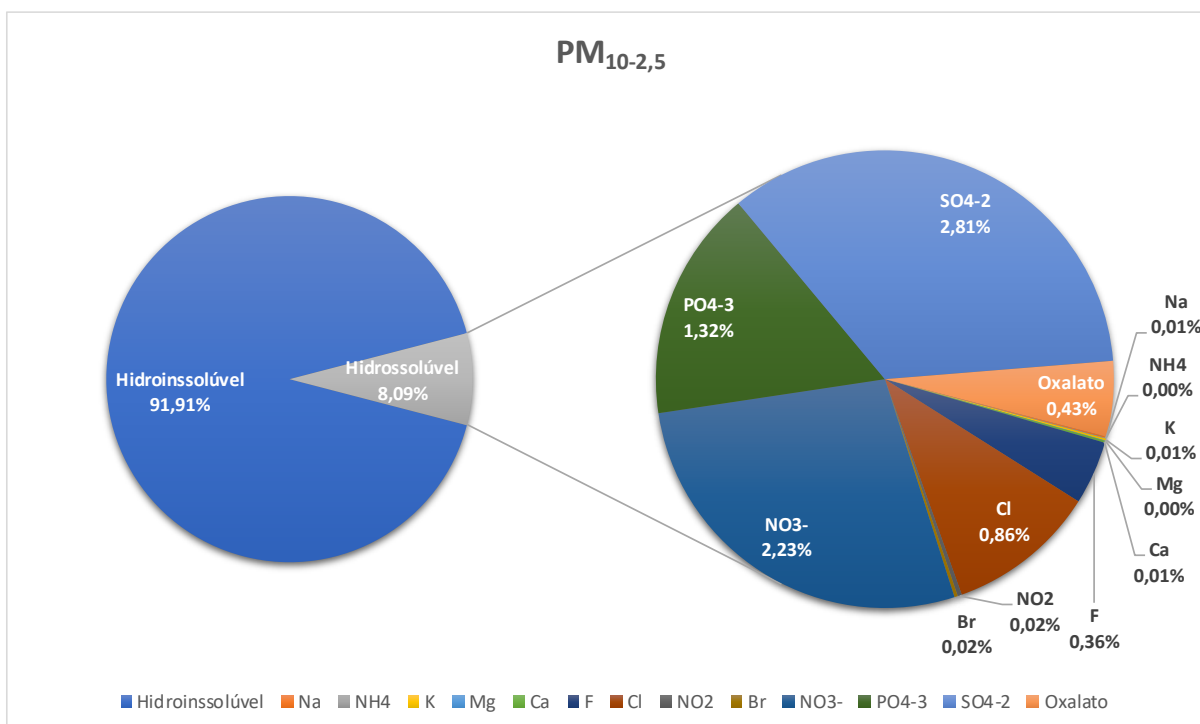
Foram analisadas as correlações do nitrito, com os seus potenciais precursores, por exemplo o gás  $\text{NO}_2$ , com o nitrato e com parâmetros meteorológicos, como umidade relativa, uma vez que a reação acontece em fase aquosa, porém não foi obtidos valores significativos de  $R^2$ . Este fato pode ser explicado por alguns fatores, dentre eles a taxa de conversão rápida de nitrito a nitrato pelo processo de oxidação (LAMEL & CAPE, 1996, SINHA et al., 2010), a considerar o complexo ciclo biogeoquímico do nitrogênio, com participação de  $\text{NH}_3$  (BERNHARD, 2010, ZHU et al., 2018), a questão da escala de tempo de coleta do presente trabalho com o monitoramento dos gases da CETESB e ainda a provável combinação de fontes de nitrito: emissão veicular (via  $\text{NO}_2$ ), processos de combustão em geral, possibilidade de transporte por massas de ar, interferência e competição das reação de sulfato (produção secundária), quando são verificados níveis altos de  $\text{SO}_2$ , além da possibilidade de produção via  $\text{NH}_3$  (LAMEL & CAPE, 1996).

#### 4.1.4.4 Sumário dos resultados da fração hidrossolúvel

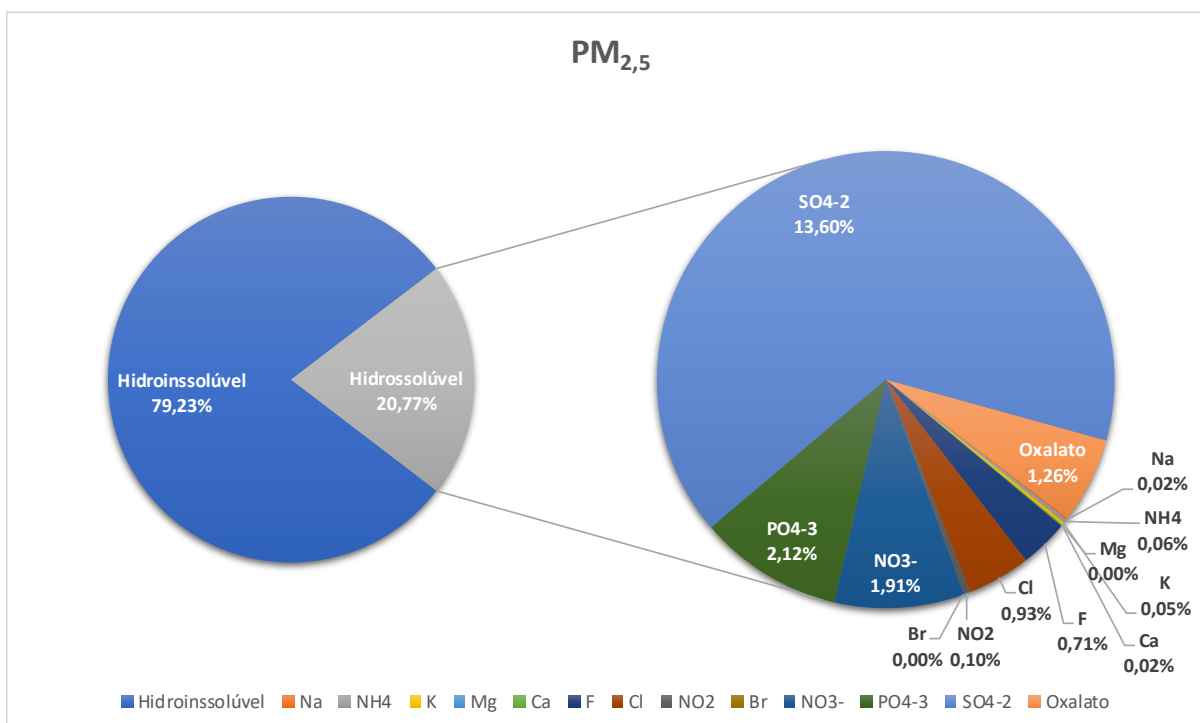
Nas **Figuras 58 e 59** estão apresentados gráficos com as distribuições das concentrações médias em porcentagem, dos componentes da fração hidrossolúvel, para as frações grosseira ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ) e fina ( $\text{PM}_{2,5}$ ), respectivamente, na campanha de São José do Rio Preto.

A partir da análise comparativa dos gráficos, verificou-se que na fração grosseira, **Figura 58**, a fração hidrossolúvel representa pouco mais de 8 % da massa total, na média, enquanto a fração fina, **Figura 59**, representa aproximadamente 21 %. Esse resultado foi condizente com observado pela análise WD-XRF, uma vez que na fração grosseira (**Figura 15a**), verificou que 59% era representado pela soma dos elementos Silício e Alumínio, notadamente oriundos de argilominerais, fração hidrossolúvel. Para a fração fina (**Figura 15b**) 26% foi identificado pelo elemento enxofre, o que corroborou para a concentração dominante de sulfato na fração hidrossolúvel (**Figura 59**).

**Figura 58** – Composição média da fração grosseira – componentes da fração hidrossolúvel



**Figura 59** - Composição média da fração fina – componentes da fração hidrossolúvel



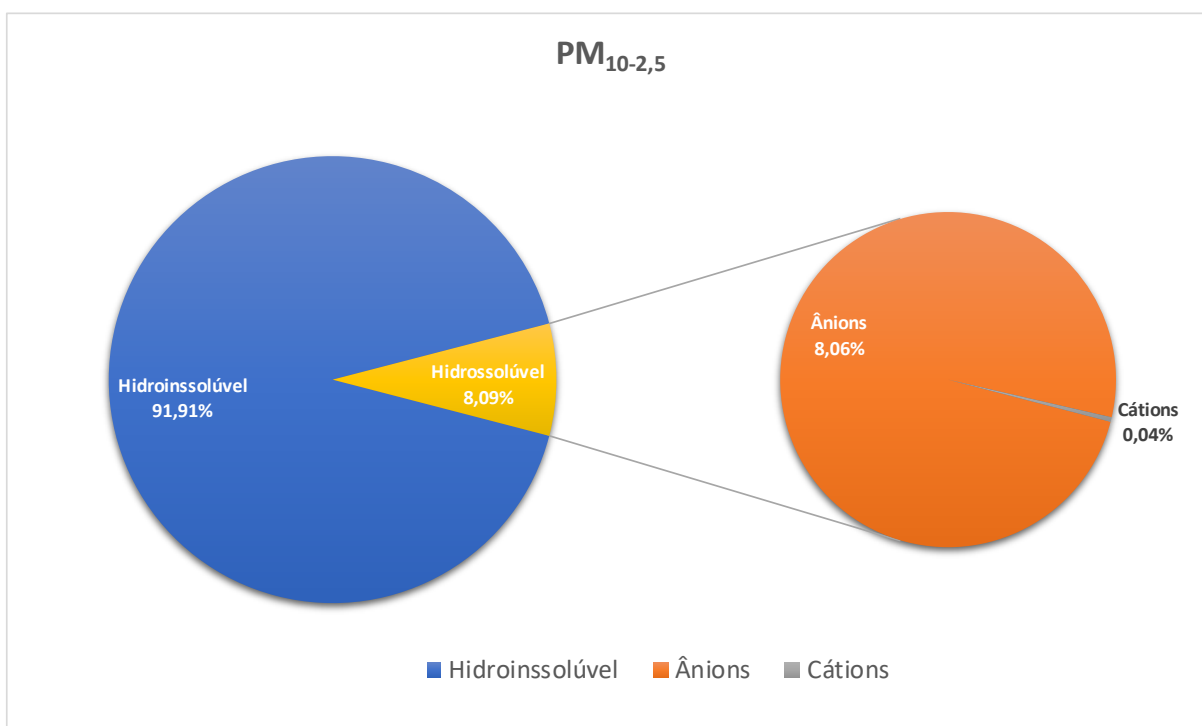
No que se refere aos componentes individuais da fração hidrossolúvel, verificou-se a dominância do sulfato, 34,7 % da fração grosseira (2,81 % do total), **Figura 58**, enquanto na

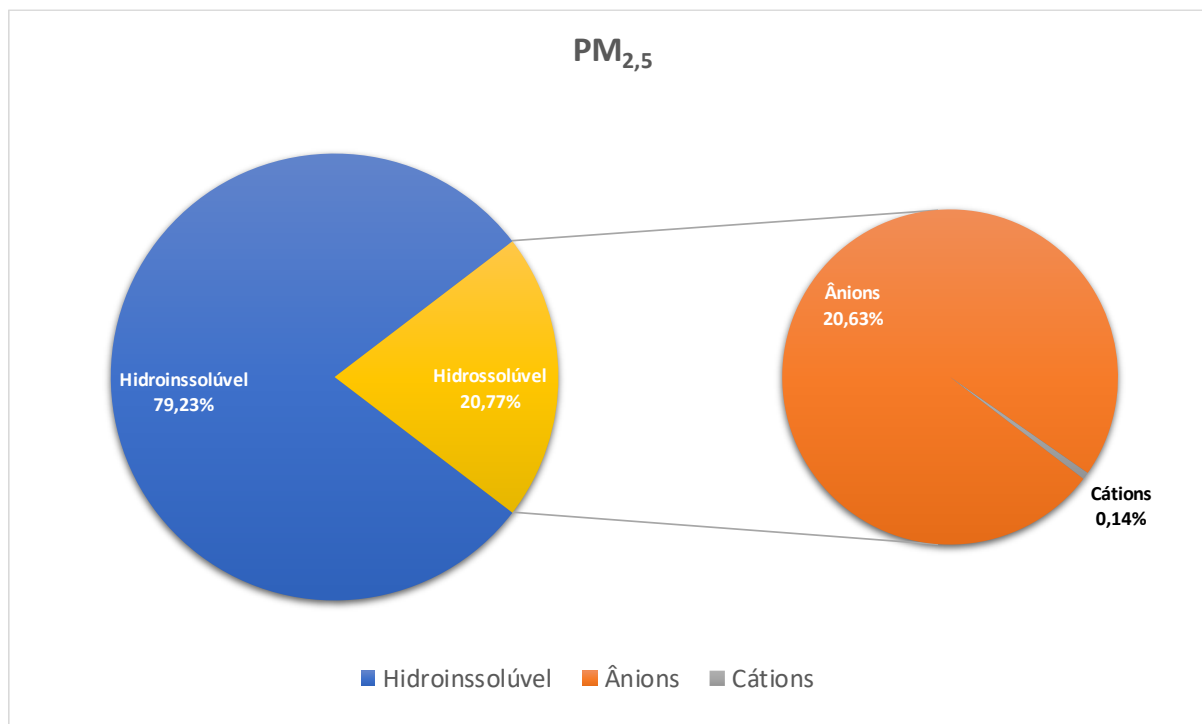
fração fina, soma 65,5% (13,6% do total), **Figura 59**. Esse resultado representa a contribuição das fontes que originam o material particulado em cada fração, tendo as partículas finas grande influência das atividades antrópicas, emissão veicular, queimadas, atividades da agricultura, como já discutido.

Os resultados obtidos para a campanha de São José do Rio Preto, são semelhantes aos estudos anteriores realizados nas cidades de porte médio, Londrina e Maringá, no estado do Paraná, os quais verificaram que os principais íons solúveis em água, variaram de 16,5 a 26% na cidade de Londrina e 22,5 a 35,1% na cidade de Maringá (BEAL, et al., 2017), possuindo o nitrato e o sulfato como dominante.

Outro estudo semelhantes para a cidade de Araraquara, SP (GONÇALVES, et al., 2017), indicou que a fração hidrossolúvel compôs em média, 12 e 7,7% das frações grosseira e fina, respectivamente. O valor médio obtido para fração grosseira ( $PM_{10-2,5}$ ) ficou próximo ao observado para Rio Preto, 8,1% (**Figura 58**). A variação da porcentagem da fração hidrossolúvel para as frações fina e grosseira, segundo o estudo, foram de 3,4 a 26% do total em massa para a  $PM_{2,5}$  e 1,8 a 15% para a  $PM_{10-2,5}$ , enquanto que o observado para São José do Rio Preto, foi de 2,1 a 56,5% para a primeira e 2,3 a 28,4% para a segunda.

**Figura 60** – Distribuição média da fração grosseira  $PM_{10-2,5}$  – cátions e ânions



**Figura 61** - Distribuição média da fração grosseira  $PM_{10-2,5}$  – cátions e ânions

Nas **Figuras 60 a 61** estão apresentados os gráficos de distribuição da composição da fração hidrossolúvel em termos dos componentes catiônicos e aniônicos, para a fração grosseira e fina, respectivamente.

Com base nos resultados já apresentados e a composição média iônica, ficou evidente que ambas as frações foram dominadas pelos ânions. Os cátions representaram 0,5 % da fração hidrossolúvel (0,04% no total), na fração grosseira, **Figura 60** e 0,67% (0,14 % do total na fração fina, **Figura 61**). A dominância dos ânions se dá pela predominância das prováveis fontes que originaram o material particulado de cada fração, o que foi semelhante ao reportado por estudos anteriores (BEAL, et al., 2017; GONÇALVES, et al., 2017).

Vale destacar, que a identificação e quantificação dos componentes hidrossolúveis no material particulado atmosférico urbano se torna importante, uma vez que foi possível fazer associação da presença destes à doenças causadas pela poluição, conforme já foi reportado em estudos anteriores (FERREIRA et al., 2016). De maneira geral, o  $SO_4^{2-}$  em  $PM_{10-2,5}$  e  $K^+$  no  $PM_{2,5}$  puderam ser associados ao aumento do risco de internações devido à doenças respiratórias e circulatórias, as quais, a partir dos resultados obtidos, na campanha de S. J. do Rio Preto, estão presentes em quantidades significativas. Neste sentido estes resultados podem contribuir para o planejamento e estabelecimento de políticas mais seletivas de controle de poluição.

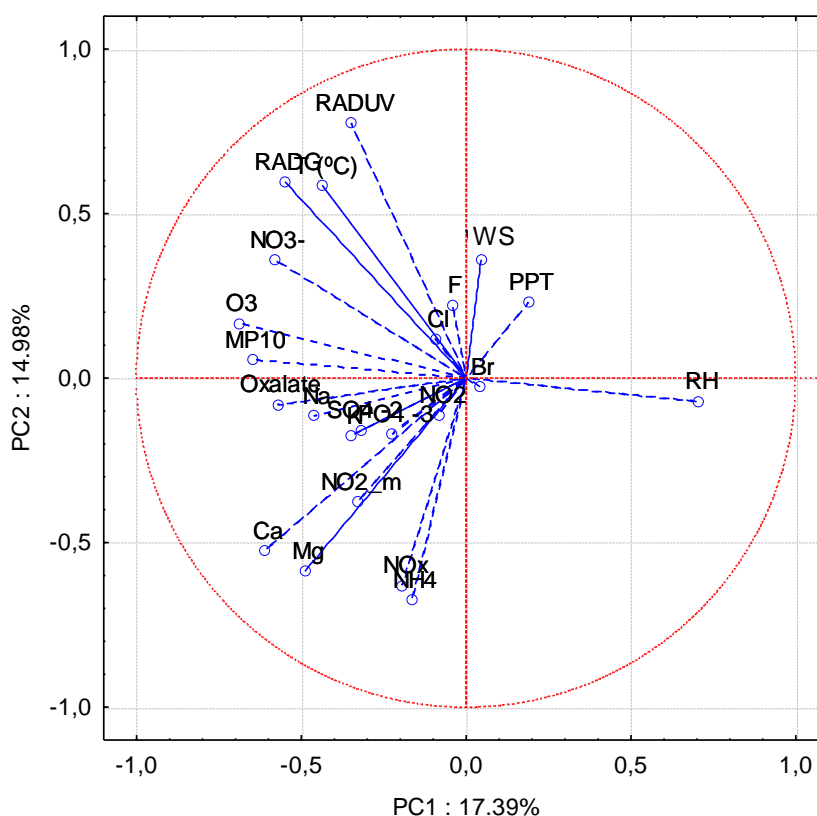
#### 4.1.4.5 Abordagem Quimiométrica para a Fração Hidrossolúvel

Nas **Figuras 62 e 63** são apresentados gráficos PCA, empregando análise multivariada na correlação dos componentes da fração hidrossolúvel com outros parâmetros obtidos da CETESB (QUALAR, 2019), entre eles dados meteorológicos, concentração dos gases  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  além de radiação ultravioleta (RADUV) e radiação solar global (RADG).

A análise da **Figura 62**, fração grosseira, permite verificar que houve uma dissimilaridade dos componentes iônicos com os principais parâmetros meteorológicos: precipitação (PPT), umidade relativa (RH), velocidade do vento (WS), temperatura (T), sendo visualizados distribuídos entre o 1º, 2º e 4º quadrantes. Dentre os componentes gasosos o de menor correlação com os componentes da fração hidrossolúvel foi o ozônio ( $\text{O}_3$ ), presente no 2º quadrante, os demais,  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}_2$  apresentaram correlação (3º quadrante).

No que se refere, a baixa correlação entre o índice de precipitação, velocidade dos ventos umidade relativa, presentes no 1º e 4º quadrantes com a componente de massa de partículas  $\text{PM}_{10}$  (2º quadrante) era esperado, já sendo observado e discutido para os dados de WD-XRF e análise gravimétrica.

**Figura 62** - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores e radiação ultravioleta e sola global -fração grosseira  $\text{PM}_{10-2,5}$



No 2º e 3º quadrantes da **Figura 62**, foi observado as correlações entre os componentes iônicos, da fração grosseira. Iniciando pelo 2º quadrante, verificou-se a boa correlação entre F e Cl, ângulo agudo (CRUZ et al., 2019), o que corroborou com a correlação obtida (**Figura 45**). E entre  $\text{NO}_3^-$ , RADG, RADUV, T e  $\text{O}_3$  o que indicou uma possível contribuição de formação secundária de nitrato (JIANG et al., 2011). Esta correlação não foi obtida pela análise da correlação 2D entre esses componentes.

O 3º quadrante da **Figura 62**, apresentou a maioria dos componentes da fração hidrossolúvel. A avaliação dos componentes permitiu verificar boa correlação entre  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , o que comprovou sua similaridade na origem. Sódio e oxalato também apresentaram ângulos agudos, dando suporte a ideia de uma contribuição de origem primária do oxalato, proposta anteriormente, que por sua vez também se correlacionou com sulfato e este apresentou excelente correlação com o potássio.

O  $\text{NO}_2^-$  apresentou correlação com o gás  $\text{NO}_2$ , o que pode explicar sua origem via reações de  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ) com o radical hidroxila, levando a formação de ácido nítrico e nitroso, como já discutido. Foi possível verificar a dissimilaridade com o  $\text{NO}_3^-$ , que pode justificar a taxa de conversão de nitrito a nitrato (SINHA et al., 2010).

O brometo por estar abaixo do limite de detecção, na maioria dos dias, não apresentou correlação com nenhum componente, sendo apresentado no 4º quadrante isoladamente, **Figura 62**.

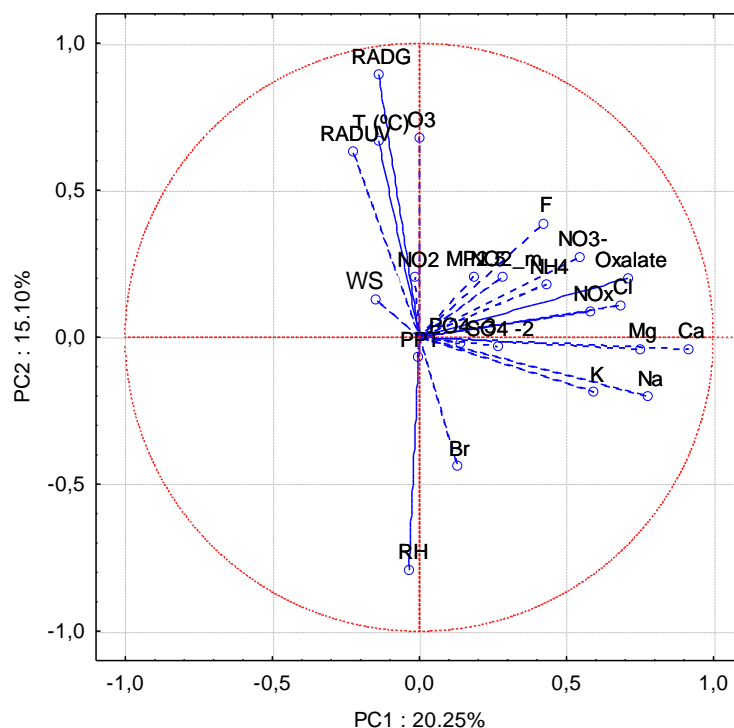
Na **Figura 63** é apresentado o gráfico PCA para os componentes da fração fina,  $\text{PM}_{2,5}$  utilizando a mesma abordagem que a fração grosseira. O comportamento em termos da correlação com os parâmetros percursos de aerossóis foi semelhante ao observado para a fração grosseira, sendo a maioria visualizado no 2º quadrante: temperatura média (T °C), velocidade do vento (WS), radiações solar global (RADG) e ultravioleta (RADUV) e também os gases oxônio ( $\text{O}_3$ ) e dióxido de nitrogênio ( $\text{NO}_2$ ).

Para a fração fina, foi verificado também, a dissimilaridade (ângulos obtusos) entre os parâmetros meteorológicos com a componente de concentração de partículas  $\text{PM}_{2,5}$ , conforme era esperado, uma vez que a chuva e umidade relativa do ar atuam no processo de aglomeração de partículas menores, provocando sua sedimentação e conseqüente diminuição de sua concentração (GONZALEZ et al., 2018).

A avaliação do 1º quadrante da **Figura 63**, o qual apresenta a maioria dos componentes, indicou a boa correlação entre si, o que pode contribuir para a veracidade da proposta de suas origens, como já apresentados. Foi observado correlação, entre  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  com os gases  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}_2$ , que potencialmente são precursores por meio de reações secundárias na

atmosfera (principalmente de nitrato, oxalato com interrelação com amônio por outros caminhos (SEINFELD e PANDIS, 2006; ALLEN et al., 2015). Essas correlações não foram observadas pela análise 2D.

**Figura 63** - Gráfico PCA – correlação da fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores e radiação ultravioleta e solar global - fração fina PM<sub>2,5</sub>



Ainda sobre o 1º quadrante da **Figura 63**, além dos citados visualiza-se a presença de Cl<sup>-</sup> e F<sup>-</sup>, que na correlação 2D, apresentaram-se baixas, podendo indicar a origem de F<sup>-</sup> por fontes minerais e o Cl<sup>-</sup>, originado de uma combinação de fontes natural e antrópica (Queima de biomassa), sendo explicada a sua presença neste quadrante de componentes majoritariamente antrópicos e de fontes secundárias.

Partindo para a análise do 4º Quadrante da **Figura 63**, no qual se concentraram os elementos de origem natural, verificou-se uma boa correlação de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, o que indica uma contribuição desta fonte, porém com pesos diferentes aos cátions predominantemente naturais. Neste quadrante, fica evidente a boa correlação entre os cátions Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> com Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>. A correlação excelente observada entre Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>, corroborou com a correlação 2D, já apresentada ( $R^2 = 0,68$ ) e entre Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, o que indicou uma possível contribuição para ambas de fontes naturais. Vale destacar que para o potássio, por este resultado, houve a indicação da predominância mineral, entretanto, houve indícios de origem antrópica, da queima de biomassa,

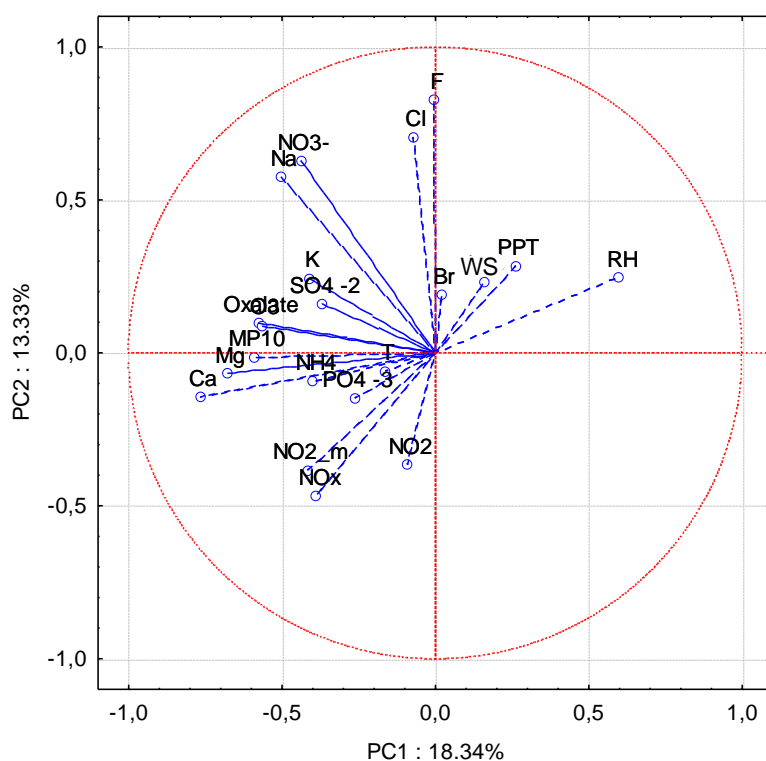


como discutido nos resultados de WD-XRF e principalmente na análise morfológica por MEV-FEG-EDS, portanto deve configurar-se uma mistura de fontes.

O íon brometo apresentou comportamento semelhante a fração grosseira, porém na fração fina, foi apresentado no 4º quadrante da **Figura 63**, com baixa correlação aos demais íons presentes, o que pode indicar a possibilidade de origem mineral nos poucos dias em que este foi detectado.

A partir dos resultados obtidos pelas **Figuras 62 e 63**, frações grosseira e fina respectivamente, verificou-se a ausência de correlação dos componentes iônicos com os parâmetros de radiação solar global (RADG) e radiação ultravioleta (RADUV), então plotou-se os gráficos para análise de componente principal, excluindo estes parâmetros, conforme são apresentados nas **Figura 64 e 65**, fração grosseira e fina, respectivamente.

**Figura 64** - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores - fração grosseira PM<sub>10-2,5</sub>



Por meio de uma análise comparativa entre os gráficos PCA apresentados nas **Figuras 62 e 63**, verifica-se algumas diferenças em termos das correlações com os apresentados nas **Figuras 64 e 65**.

Na comparação entre os gráficos das **Figura 62 e 64** foi possível identificar:

- 1) O  $\text{NO}_3^-$  e o  $\text{Na}^+$  no 2º quadrante, com ângulos agudo, boa correlação corroborando com a correlação 2D obtida.
- 2) O  $\text{K}^+$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  migram para o 2º quadrante, compondo os elementos de origem antrópica, prioritariamente, o que foi condizente com os resultados obtidos por WD-XRF e análise morfológica, principalmente o potássio;
- 3) Os parâmetros meteorológicos, passam a se correlacionar entre si, 1º quadrante;
- 4) No 3º quadrante ficam correlacionados os elementos de origem mineral e antrópica, porém com alguma relação com o manejo do solo, como é o caso do  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NH}_4^+$ , exceção feita ao  $\text{NO}_2^-$ , ânion que frequentemente tem origem em fontes secundárias, com participação dos gases  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}_2$ , conforme correlação apresentada.
- 5) O oxalato também migrou para o 2º quadrante, compondo os elementos de origem antropogênica, apresentando uma excelente correlação com o ozônio ( $\text{O}_3$ ) que constitui-se um importante oxidante na atmosfera, que pode participar da formação de oxalato a partir de alcenos, com potencial ligação a um processo de oxidação de radicais com participação de ozônio (JIANG et al., 2011)
- 6) Houve a migração da concentração de partículas  $\text{PM}_{10}$  para o 3º quadrante, porém ficando próximo à intersecção dos quadrantes.

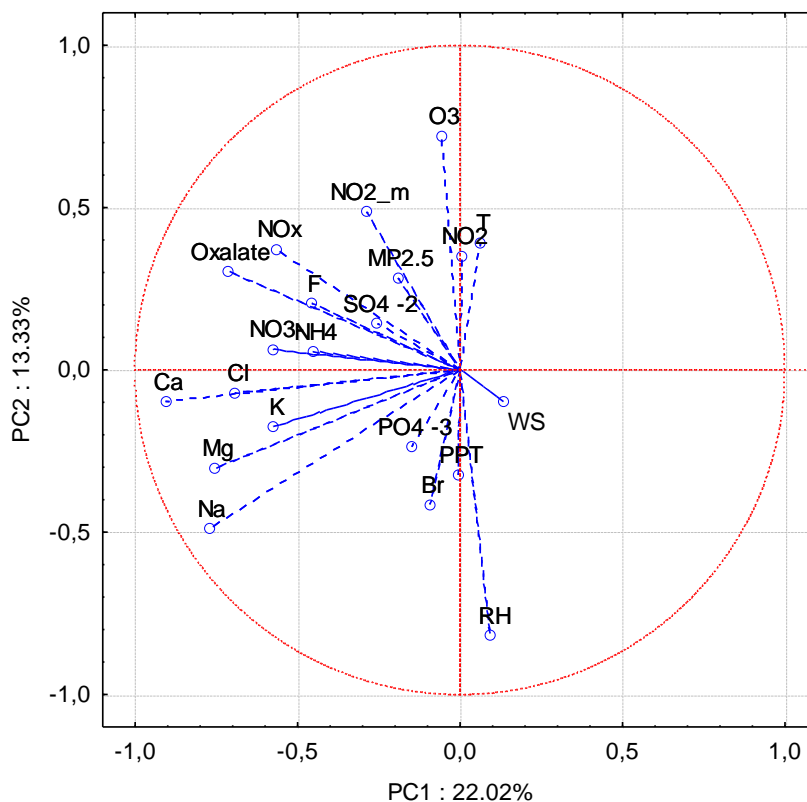
Utilizando a mesma abordagem para avaliação das correlações dos componentes iônicos hidrossolúveis sem os parâmetros de radiação, foram observadas as seguintes diferenças na

**Figura 65** em comparação a **Figura 63**:

- 1) Verificou-se a mudança na posição da apresentação dos elementos tendo migrado para o 2º e 3º quadrantes;
- 2) No 2º quadrante, houve a separação e união clara dos elementos de origem antrópica, com  $\text{SO}_4^{2-}$  migrando para este, apresentando boa correlação com  $\text{NO}_x$  e oxalato, o que indicou a possibilidade de semelhança no processo de formação por vias secundárias (JIANG et al., 2017).
- 3) Ficou evidente a excelente correlação de  $\text{NH}_4^+$  com  $\text{NO}_3^-$ , o que evidencia a reação de neutralização em fase aquosa, descrito na equação 1.
- 4) Os íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  migraram para o 3º quadrante se unindo ao elemento de predominância mineral, com fontes naturais (poeiras) e antrópica (manejo do solo, fertilizantes com o  $\text{PO}_4^{3-}$  como indicador). Entretanto, como observado para a fração grosseira, o potássio, pelos resultados de WD-XRF e MEF-FEG-EDS, provavelmente veio de contribuição da queima de biomassa, sendo o elemento inorgânico indicador.

- 5) O  $O_3$  passou ao 2º quadrante também, apresentando melhor correlação com os ânions,  $NO_3^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$  e  $SO_4^{2-}$ , além dos gases  $NO_x$ , indicando uma potencial contribuição de origem secundária para estes, em acordo as reações já apresentadas.

**Figura 65** - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores - fração fina  $PM_{2,5}$



#### 4.1.4.6 Estimativa da acidez do aerossol

Com base nos resultados apresentados dos componentes iônicos da fração hidrossolúvel do aerossol foi realizada a estimativa da acidez do aerossol coletado por meio do cálculo de um fator de neutralização (NF), pela razão da concentração de  $NH_4^+$  pela soma das concentrações de  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$ , conforme **equação 19** (PATHAK, et al., 2004; YAO, et al., 2006; KUNIYAL et al., 2015).

$$NF = \frac{[NH_4^+]}{[NO_3^-] + [SO_4^{2-}]} \quad 19$$

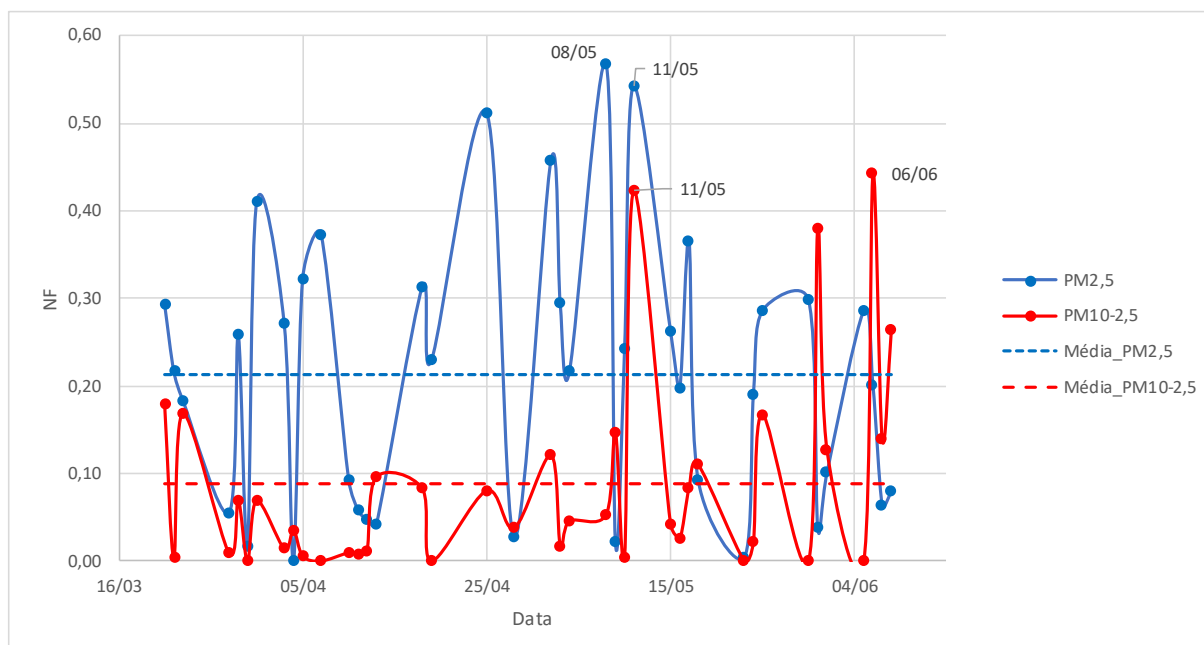
Os resultados do fator de neutralização estão apresentados na **Figura 66** para uma avaliação ao longo do período de coleta, para as frações grosseira ( $PM_{10-2,5}$ ) e fina ( $PM_{2,5}$ ). A

partir da análise do perfil das frações é verificado que os valores máximos obtidos, mais próximos da unidade, que representaria a neutralização completa, foram os dias 08 e 11 de maio para a fração fina, e 06 de junho e 11 de maio para a fração grosseira.

Iniciando pela fração fina, o resultado do dia 08/05 pode ser explicado pela contribuição de fontes mistas de longa distância (continental e marinha vide **APÊNDICE B, Figuras 2BIII**), tendo sido obtida neste dia, uma concentração de amônio mais elevada que os elementos separadamente (vide **Figura 55**), o que poderá explicar o valor obtido. No dia 11/maio/17 foi registrada a segunda máxima observada para a concentração total de partículas na fração fina, tendo possivelmente fontes oriundas de atividades da agricultura (com provável contribuição superior do amônio), sendo registrado a menor concentração de sulfato obtida no período, a maior de nitrato e a 5ª maior para o amônio, o que explica o valor obtido.

Para a fração grosseira, o fator de neutralização de ambos os dias de maior valor, 06/06 e 11/05, correspondeu a 2ª e a 3ª menor concentração de sulfato registrada no período, respectivamente. Para nitrato em 06/06 foi a menor concentração registrada e em 11/05 a 4ª menor. A contribuição superior do íon amônio neste dia, promoveu as maiores taxas de neutralização no período.

**Figura 66** - Gráfico do fator de neutralização distribuição temporal no período de coleta



Um resumo estatístico do fator de neutralização calculado está apresentado na **Tabela 14**. A partir da avaliação dos resultados médios para cada fração, obteve-se um valor de NF médio de 0,22 e 0,10 para as frações fina e grosseira, respectivamente.

**Tabela 14** - Resumo estatístico do fator de neutralização para as frações  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$ 

	Média	Máximo	Mínimo
$PM_{2,5}$	0,2189	0,5672	0,0044
$PM_{10-2,5}$	0,0998	0,4427	0,0002

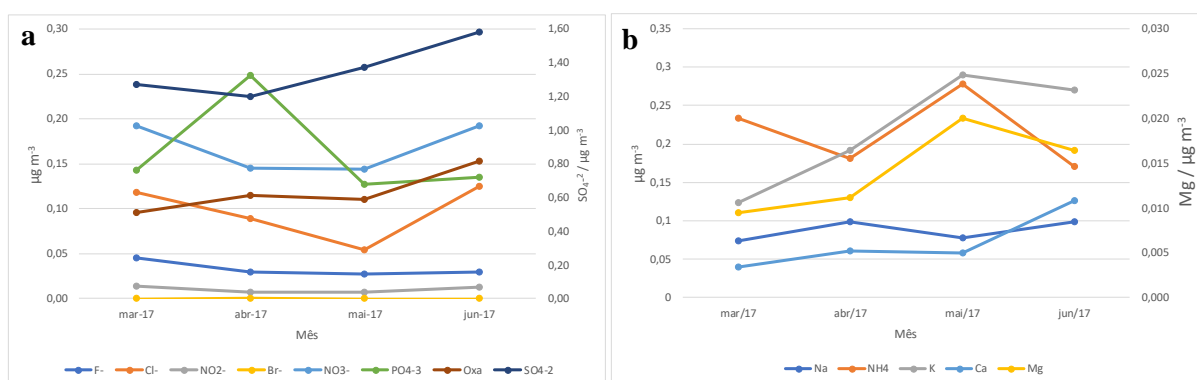
O maior valor médio obtido para a fração fina é condizente, visto que a concentração de  $SO_4^{2-}$  por ter apresentado a média mais elevada, com 13,6% da massa total do aerossol e mais de 65% da fração hidrossolúvel. A concentração média de sulfato e nitrato somadas representaram 74,7% da fração hidrossolúvel na fração fina e 15,5% da massa total, enquanto na fração grosseira 62,3% da hidrossolúvel e 5,0% da massa total, conforme apresentado nas **Figuras 58 e 59**.

Na **Tabela 15** são apresentadas as médias mensais calculadas para o fator de neutralização. Para a fração fina  $PM_{2,5}$  os valores apresentaram-se na seguinte ordem: Junho < Abril < Março < Maio. Na fração grosseira: Abril < Março < Maio < Junho.

**Tabela 15** – Média mensal do fator de neutralização para as frações  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$ 

	Março	Abril	Maio	Junho
$PM_{2,5}$	0,2047	0,1909	0,2551	0,1466
$PM_{10-2,5}$	0,0711	0,0317	0,1026	0,1946

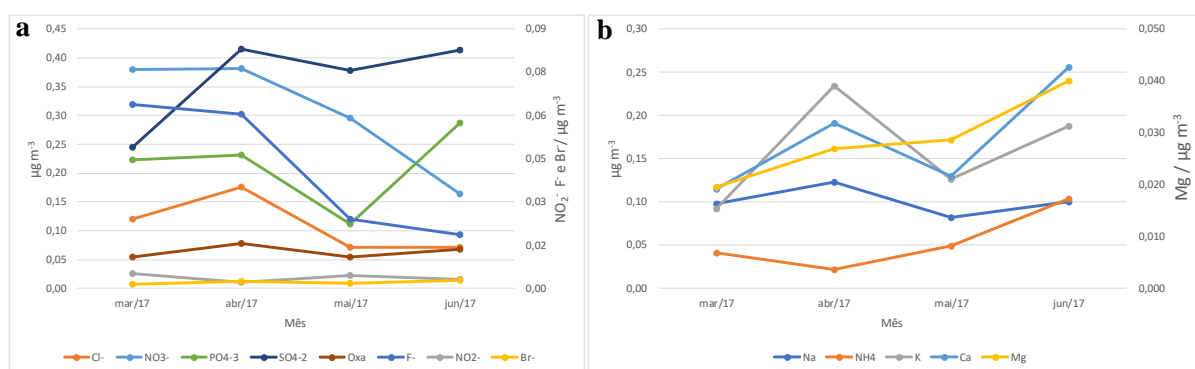
Uma avaliação destes resultados da **Tabela 15**, com a dos gráficos de distribuição da concentração média mensal de cátions e ânions apresentados nas **Figuras 67 e 68**, para a fração fina e grosseira, respectivamente, permite elucidar a ordenação dos meses, proposta anteriormente, quanto ao NF.

**Figura 67** - Médias mensais para os componentes iônicos: a) ânions e b) Cátions – Fração  $MP_{2,5}$ 

Para a fração fina, avaliando a concentração de amônio, maio foi o mês de maior concentração média e junho a menor, **Figura 67 b)**. Sobre as concentrações de sulfato e nitrato junho foi a maior concentração para ambos, para nitrato maio foi a menor para o sulfato em abril, **Figura 67 a)**.

No que diz respeito a fração grosseira, abril foi o mês de maior concentração para amônio, **Figura 68 b)**, sulfato e nitrato, **Figura 68 a)**, tendo estes apresentados valores muito mais elevados de concentração que o amônio, o que explica o menor valor médio de NF obtido em abril. Junho, foi o 2º mês de maior concentração para o amônio e sulfato e o menor para o nitrato.

**Figura 68** - Médias mensais para os componentes iônicos: a) Ânions e b) Cátions – Fração  $PM_{10-2,5}$



A avaliação do resultado médio mensal de NF não permitiu inferir a influência das estações do ano, considerando o período avaliado, como pode ser observado nos gráficos de concentração média mensal de cátions e ânions para as frações fina e grosseira, respectivamente, apresentados nas **Figuras 67 e 68**. O que pode-se sugerir a princípio é que, a acidez atmosférica foi dependente das fontes de longa distância, que influenciaram para a composição do aerossol da cidade de São José do Rio Preto (YAO, et al., 2006; KUNIYAL et al., 2015).

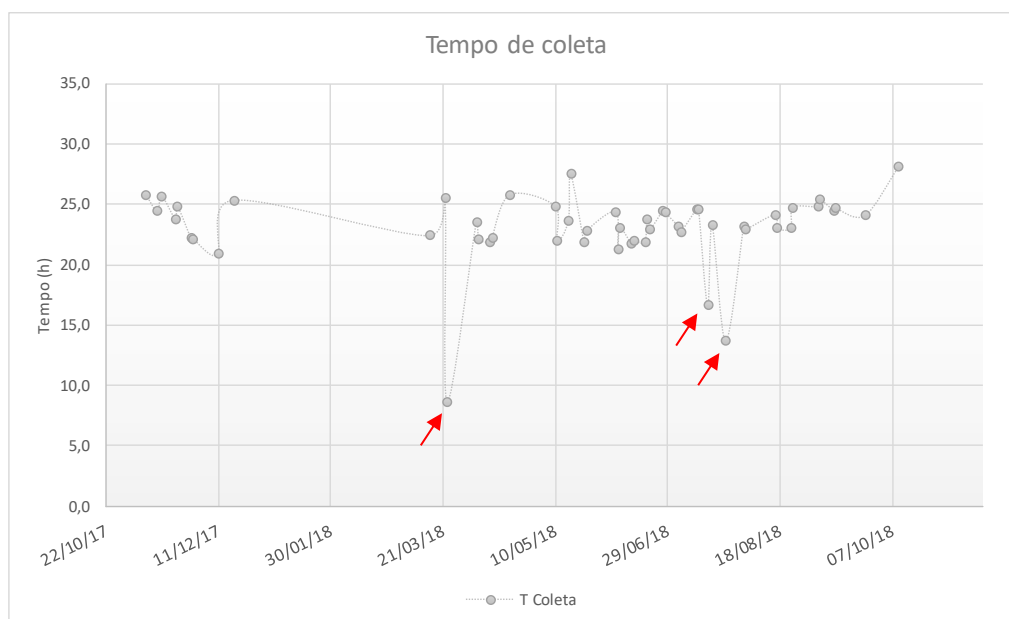
## 4.2 2ª Campanha – Araraquara, SP – Instituto de Química – IQ/ UNESP

### 4.2.1 Análise Gravimétrica

A segunda campanha de coleta do projeto de pesquisa foi realizada nas dependências do Instituto de Química, IQ, UNESP, por um período de 11 meses, de 09 de novembro de 2017 a 10 de outubro de 2018, passando por todas as estações do ano. O processo de coleta foi realizado de 2 a 3 vezes por semana em dias aleatórios.

As coletas foram realizadas em ciclos de 24 horas, em acordo ao procedimento apresentado no **APÊNDICE A**, com 3 exceções, apontadas por setas vermelhas, no gráfico apresentado na **Figura 69**, devido a condições meteorológicas e fatores de logística (queda de energia), uma vez que o amostrador foi instalado nas dependências do Instituto de Química – IQ.

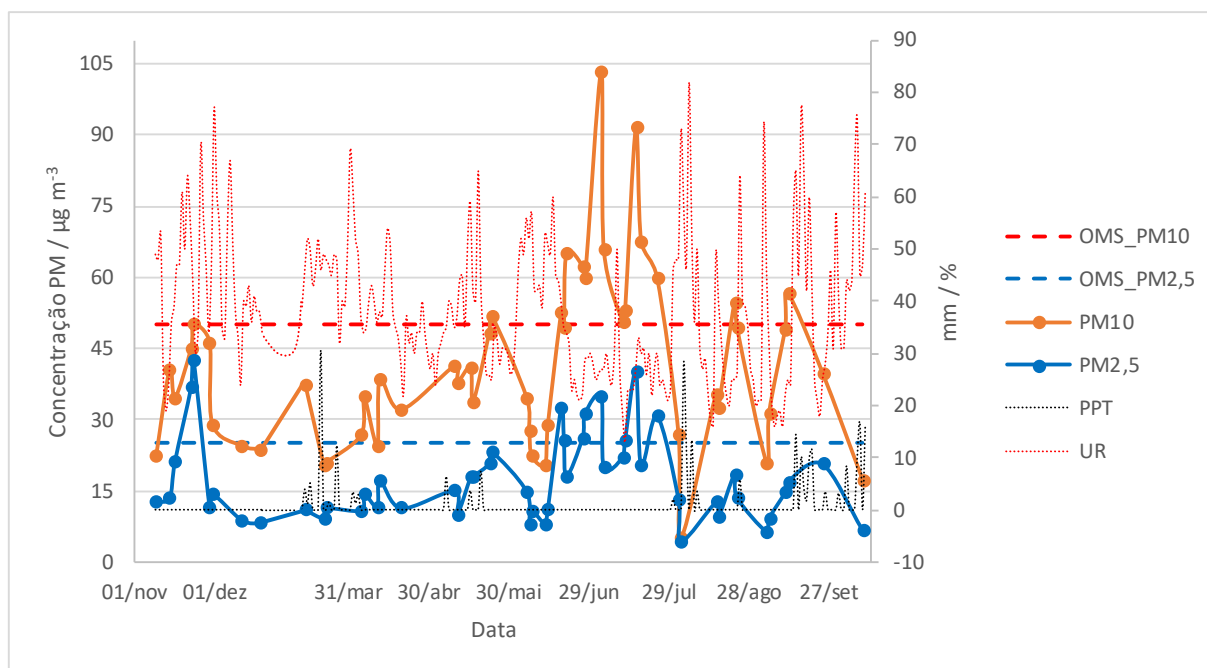
**Figura 69** – Controle do tempo de coleta – 2ª campanha – Araraquara- IQ



O perfil mássico obtido para as frações fina e grosseira, da coleta na cidade de Araraquara, está apresentado na **Figura 70**. Os filtros após a coleta também apresentaram coloração escura, indicando a deposição de partículas. Ao longo do período de coleta notou-se diferenças nas intensidades da coloração dos filtros, semelhante ao observado nas coletas da 1ª campanha, em Rio Preto. Tais diferenças estão relacionadas a presença de *black carbon* (TOLIS et al., 2015), de coloração mais escura que foi observada para a fração mais fina, PM<sub>2,5</sub>.

As linhas tracejadas, apresentadas na **Figura 70**, representam os valores máximos admissíveis preconizados pela OMS, para as frações fina e grosseira do material particulado. A partir da análise do gráfico verificou-se que a composição do aerossol predominante é o da fração grosseira.

**Figura 70** - Perfil mássico do aerossol e dados meteorológicos, 2ª campanha Araraquara. Linhas tracejadas, valores máximos diários segundo a OMS, vermelha: fração grosseira (PM<sub>10</sub>) e azul: fração fina (PM<sub>2,5</sub>); precipitação acumulada (PPT) e umidade relativa (UR).



A avaliação da **Figura 70**, baseada nos valores máximos diários (24 h), preconizados pela OMS, permite visualizar que para a fração grosseira (PM<sub>10</sub>) 11 dias ultrapassaram o valor máximo (linha tracejada vermelha), com 1ª e 2ª máximas nos dias 04 e 17 de julho de 2018. O mês de julho foi o mês mais seco (vide **Tabela 18**), com a presença de grande quantidade de focos de queimadas, visto a observação da presença de fumaça.

Para a fração fina (linha tracejada azul) houve menos ultrapassagens, sendo registrados 10 dias: 22 e 23 de novembro de 2017 e 19, 21, 27, 28 de junho, 04, 13, 17 e 26 de julho, de 2018. Nestes dias não foram observadas, contribuições de fontes locais de poluição, o que pôde ser relatado, é que em ambos os períodos, novembro e junho a julho de 2018, foi registrada intensa estiagem, período de baixa umidade relativa do ar, o que favorece a concentração de poluentes na atmosfera. Deve ser considerado ainda o período de inverno, em que houve registro de mais dias de excedência, devido ao possível efeito climático de inversão térmica, o que agrava a poluição atmosférica.

A **Tabela 16** apresenta as médias mensais dos parâmetros meteorológicos e da concentração de partículas das frações PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>. Conforme relatado no parágrafo anterior, os meses de novembro de 2017, junho e julho de 2018, foram os meses de maior estiagem, pela ausência de chuva, com exceção do valor baixíssimo registrado em julho de 2018 de 2 mm, sendo também o mês de menor umidade relativa do ano, 27,1% de média.



Os meses de junho e julho foram os que registraram as maiores médias de concentração de partículas (**Tabela 16**), sendo em junho de 28,6 e 60,1  $\mu\text{g m}^{-3}$  e julho, 42,6 e 70,4  $\mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{PM}_{2,5}$  e  $\text{PM}_{10}$ , respectivamente. As concentrações de  $\text{PM}_{2,5}$ , comparada ao padrão anual OMS foram mais de 3 a 4 vezes superiores (10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e as de  $\text{PM}_{10}$  de 3 a 3,5 vezes (20  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), o que evidencia o período crítico de poluição.

**Tabela 16** – Médias mensais dos dados meteorológicos e concentração mássica  $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{10-2,5}$

Mês	T (°C)	UR <sup>1</sup> (%)	WS <sup>2</sup> (m s <sup>-1</sup> )	PPT <sup>3</sup> (mm)	$\text{PM}_{2,5}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{PM}_{10}$ ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	$\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$
nov/17	30,0	44,5	2,25	0,0	16,5	38,4	0,43
dez/17	30,8	44,0	2,05	0,0	15,5	24,1	0,64
mar/18	31,1	45,6	2,06	54,3	15,7	26,3	0,59
abr/18	28,8	39,5	1,91	7,5	18,2	31,4	0,58
mai/18	27,2	35,8	1,77	17,5	24,8	42,4	0,58
jun/18	27,0	39,4	1,82	0,0	28,6	60,1	0,48
jul/18	27,7	27,1	1,78	2,0	42,6	70,4	0,61
ago/18	26,4	37,2	2,05	62,2	22,0	34,0	0,65
set/18	28,9	36,3	2,07	55,1	26,0	39,6	0,66
out/18	29,8	47,8	2,25	54,3	10,5	17,4	0,60

<sup>1</sup> Umidade relativa, <sup>2</sup> Velocidade do vento, <sup>3</sup> Precipitação acumulada.

Ainda sobre os resultados apresentados na **Tabela 16**, avaliando a proporção da concentração de partículas de  $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$ , evidencia uma variação de 0,43 a 0,66 e verificou-se que os meses de inverno (junho a setembro), de maneira geral, apresentaram os maiores valores de  $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$  (XU et al., 2017, Munir, 2017), o que indica a maior contribuição de partículas finas, seguidos da primavera (22 setembro a outubro/2018) e outono (20 de março a 21 de junho/2018). O final da primavera de 2017, novembro e dezembro houve uma variação significativa na proporção, de 0,43 a 0,64, respectivamente, o que pode ser explicado por fatores locais, os quais poderiam impactar na geração de partículas  $\text{PM}_{10-2,5}$ .

A avaliação da proporção  $\text{PM}_{2,5}/\text{PM}_{10}$  (**Tabela 16**), juntamente com as condições ambientais locais, contribuíram para a associação dos resultados experimentais com os fatores meteorológicos e locais, sendo possível obter algumas considerações sobre as variações sazonais destes resultados de concentração de partículas (SUN et al., 2015; XU et al., 2017; MUNIR et al., 2017).

Na **Tabela 17** é apresentado um resumo estatístico dos resultados obtidos nesta segunda campanha de Araraquara. Considerando as médias obtidas como média anual, em comparação aos padrões preconizados pela OMS, a legislação mais restritiva, os valores da fração grosseira apresentam-se superiores ao padrão anual (20  $\mu\text{g m}^{-3}$ ), pouco mais de 2×, com média de

41,2  $\mu\text{g m}^{-3}$ , o mesmo comportamento foi observado para a fração fina, com média 17,4  $\mu\text{g m}^{-3}$ , que ultrapassa o valor preconizado (10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ).

**Tabela 17** - Estatística geral do perfil massivo e dados meteorológicos no período de amostragem

	PM <sub>10</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	PM <sub>2,5</sub> ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	T (°C)	UR <sup>1</sup> (%)	WS <sup>2</sup> (m s <sup>-1</sup> )	PPT <sup>3</sup> (mm)
<b>Média</b>	41,2	17,4	28,4	38,4	2,0	252,9
<b>Máximo</b>	103,6	42,6	36,3	82	3,6	30,5
<b>Mínimo</b>	5,1	4,5	17,6	13	0,6	0
<b>SD<sup>4</sup></b>	18,40	9,10	3,23	13,58	0,52	3,69
<b>CV<sup>5</sup> %</b>	44,6%	52,1%	11,4%	35,3%	26,5%	1,5%

<sup>1</sup> Umidade relativa, <sup>2</sup> Velocidade do vento, <sup>3</sup> Precipitação acumulada, <sup>4</sup> Desvio padrão, <sup>5</sup> Coeficiente de variação.

Os resultados da **Tabela 17**, permitiram indicar que o período de coleta foi significativo em termos de representatividade de concentração de partícula, englobando uma variação bastante ampla. Para a fração grosseira, a concentração variou de 5,1 a 103,6  $\mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto que para a fração fina, variou de 4,5 a 42,6  $\mu\text{g m}^{-3}$ . O período configurou-se significativamente seco, considerando que a precipitação acumulada não chegou a 253 mm e a umidade relativa média inferior a 40 %, ambos os valores menores que os registrados no ano anterior para a cidade de São José do Rio Preto, com 338 mm de precipitação acumulada em pouco menos de 4 meses e 74% de umidade relativa média. Esta condição contribuiu para os índices médios de concentração de partículas registrados em Araraquara serem elevados.

#### 4.2.2 Validação do amostrador Gent construído

A partir dos resultados da coleta de material particulado atmosférico pelo período de 11 meses no campus da UNESP, cidade de Araraquara, passando por todas as estações do ano, empregando o amostrador Gent, construído pela equipe, foi possível demonstrar a adequação ao uso do sistema de coleta.

Com o objetivo de validar os resultados do sistema de amostragem construído, foi conduzida uma abordagem em concordância com a empregada no estudo publicado por HOPKE e colaboradores, 1997. Este trabalho foi realizado com amostradores semelhantes, permitindo estabelecer a comparação com outros amostradores comerciais disponíveis à época.

Neste sentido, os resultados das medições obtidas a partir do coletor tipo Gent foram comparados aos dados obtidos, no mesmo período de coleta, pela CETESB. A estação da CETESB está instalada na cidade de Araraquara a cerca de 2,8 km do ponto de coleta, onde se encontrava o amostrador tipo Gent fabricado pela equipe (UNESP). Os dados fornecidos pela

CETESB foram obtidos a partir da plataforma QUALAR (QUALAR, 2019). A **Tabela 18** apresenta um resumo estatístico dos dados de PM<sub>10</sub> das duas estações, para o mesmo período.

A avaliação dos dados da **Tabela 18** demonstrou a eficácia do amostrador Gent construído em comparação as medidas obtidas pela CETESB no mesmo período com amostrador comercial. Os valores médios obtidos a partir do amostrador fabricado pela equipe, quando comparados demonstram que o “Amostrador Gent” e os dados da CETESB, apresentam diferença relativa inferior a 25 %. Os valores máximos, apresentaram uma diferença relativa da ordem de 50 %, que pode ser explicada pelas influências locais de ambos amostradores.

**Tabela 18** - Resumo estatístico das concentrações de PM<sub>10</sub>, obtidas no presente estudo e pela CETESB

PM <sub>10</sub> - µg m <sup>-3</sup>	Gent	CETESB	<sup>1</sup> Diferença relativa / %
Média	41,2	33,1	24,6
Máximo	103,6	69,0	50,1
Mínimo	5,1	8,0	36,2
CV <sup>2</sup>	44,6	50,2	5,6

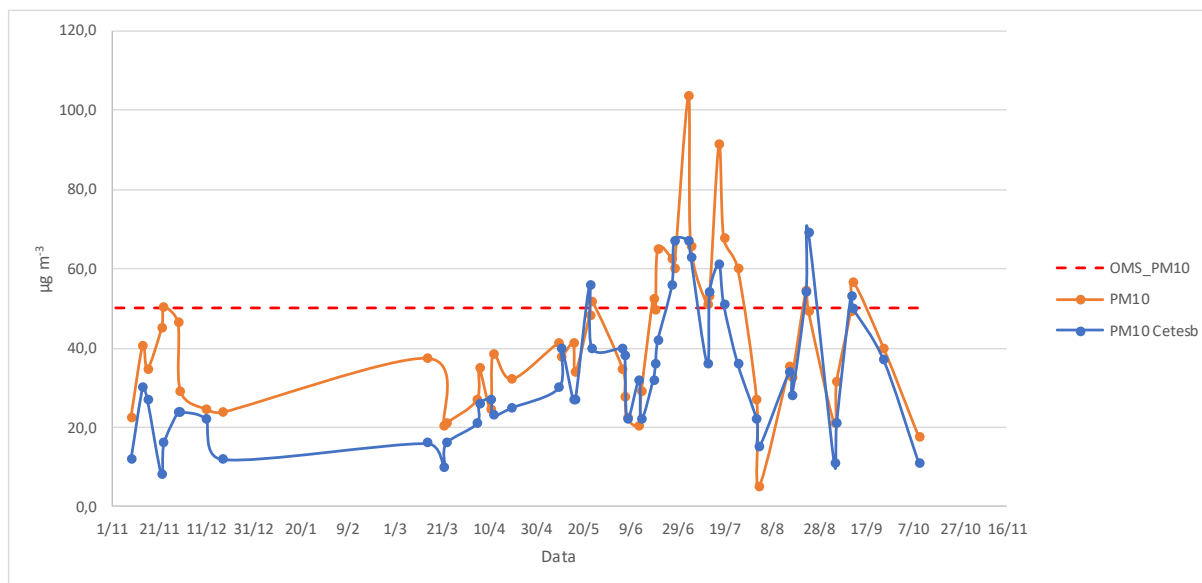
<sup>1</sup> Cálculo: [(Gent - CETESB) / CETESB] × 100

<sup>2</sup> Calculado por (Desvio Padrão / média) × 100 – desvio padrão obtido das médias diárias.

Os valores mínimos, entretanto, foram os que apresentaram maior discrepância (36%, **Tabela 18**). Neste sentido, é importante destacar as discrepâncias das condições de cada um dos locais das estações de coleta de amostra, atrelado a possibilidade de ocorrência de chuvas isoladas e a influência de poluição gerada localmente. A estação de coleta de amostras da CETESB está localizada em uma área residencial, densamente povoada e a estação do amostrador tipo Gent esteve instalada próxima a duas rodovias estaduais de tráfego intenso: as margens da Rodovia Washington Luiz – SP 310 e próxima a Rodovia Antônio Machado Sant'Anna, SP-255.

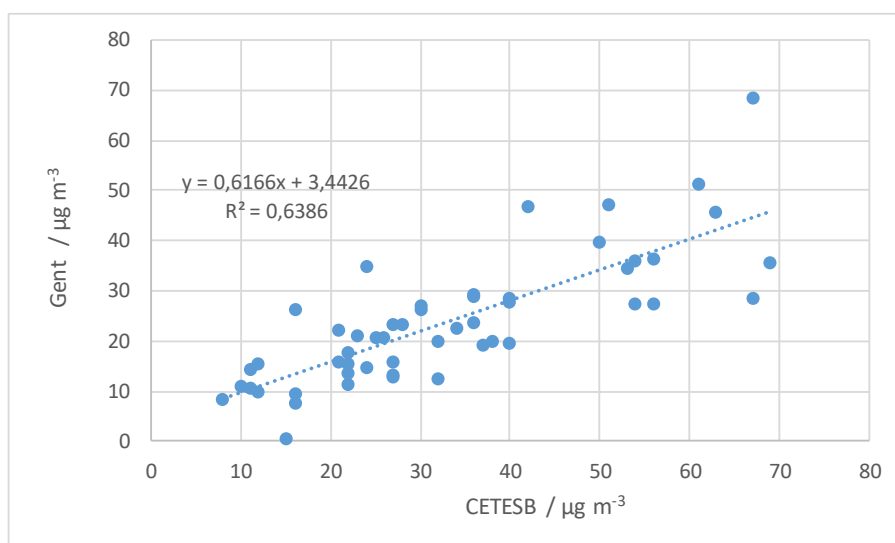
Avaliando os valores do CV, **Tabela 18**, obtidos para a avaliação da dispersão dos valores das médias diárias, frente à média geral do período amostrado, demonstra valores próximos, com 45 % para os dados do Amostrador Gent e 50% para os dados CETESB. A diferença absoluta entre os valores obtidos foi menor que 6 %, sendo resultados satisfatórios, a considerar o conjunto de variáveis que influenciam este tipo de medição em matrizes ambientais, como discutido anteriormente.

Foi possível estabelecer uma comparação dos dados de concentração de material particulado na cidade de Araraquara, com os dados da estação da CETESB, no mesmo período de coleta, cujo gráfico está apresentado na **Figura 71**.

**Figura 71** – Comparação da concentração mássica obtida com o Amostrador Gent vs CETESB

Pela análise do perfil das curvas azul e laranja, **Figura 71**, verificou-se que houve uma correlação entre os dados, considerando que se tratam de amostradores, métodos e locais distintos de coleta, além da diferente análise dos resultados.

Tal fato pode ser elucidado pelo gráfico de correlação, apresentado na **Figura 72**, obtido para os dados do amostrador Gent vs dados da CETESB. Para a construção da **Figura 72** foram utilizados os valores médios diários (24 h) para os dias de coleta da estação fabricada (amostrador tipo Gent), com os valores médios diários do amostrador da CETESB para o mesmo período.

**Figura 72** - Gráfico de correlação de concentração de PM<sub>10</sub> – Dados do amostrador Gent vs CETESB

A **Figura 72** permitiu evidenciar a boa correlação obtida por comparação entre os valores, com o  $R^2 > 0,6$ , a considerar as diferenças entre os processos de amostragem, os fatores e influências de fontes de poluição localizadas, para cada um dos amostradores.

Coefficientes de correlação desta ordem com  $R^2 > 0,63$ , foram obtidos no estudo de HOPKE e colaboradores, 1997, quando correlacionados os resultados do amostrador Gent com o amostrador ASP/IMPROVE *cyclone sampler* (COHEN et al., 1994) obtendo-se coeficiente de correlação  $R^2 = 0,79$ , em idênticas condições e locais de coleta, o que difere do estudo em questão.

Os resultados apresentados na **Figura 72** corroboraram para o processo de validação levado a termo, por comparação entre os resultados do amostrador tipo Gent e o comercial empregado pela CETESB. Assim, pelo fato de se tratar-se de procedimentos, locais e equipamentos diferentes, e longo tempo de avaliação (11 meses), permitiu a configuração de condição de reprodutibilidade, que trata da avaliação do processo na condição mais adversa, atestando a adequação ao uso do amostrador construído.

Fica evidente a sua adequação, a partir da comparação entre os resultados dos diferentes amostradores, no que se refere às concentrações mássicas obtidas, não obstante os processos de coleta de amostras não ter sido exatamente o mesmo: o método aplicado a partir do amostrador Gent fabricado foi gravimétrico, já o processo utilizado pela CETESB, por se tratar de uma estação automática, emprega o método de determinação de partículas inaláveis a partir da utilização de radiação beta (CETESB, 2019).

Foram avaliados somente dados da fração grosseira do aerossol, devido ao monitoramento da CETESB, pela estação instalada na cidade de Araraquara se restringir à fração  $PM_{10}$ , na categoria de material particulado.

Tais resultados permitiram a elaboração do artigo, referente à construção e validação do amostrador Gent utilizado, o qual como já citado encontra-se em fase de revisão no *Journal of Chemical Education*, manuscript ID: ed-2019-00556s.

#### **4.2.3 Caracterização morfo-estrutural e elementar por MEV/FEG-EDS**

Tomando por base os resultados obtidos pela análise gravimétrica, foram analisados 4 filtros no total, oriundos da campanha realizada em Araraquara, escolhidos como representativas, em termos de concentração mássica obtida no período, para as duas frações, sendo os dias 04 e 17/julho de 2018 para a fração grosseira e 23/novembro/2017 e 17/julho/2018 para a fração fina. Os resultados obtidos por MEV/FEG-EDS destas amostras estão

apresentados nas **Figuras 73 e 75 a 85** para a fração  $PM_{10-2,5}$  e **Figuras 86 a 93** os da fração  $PM_{2,5}$ .

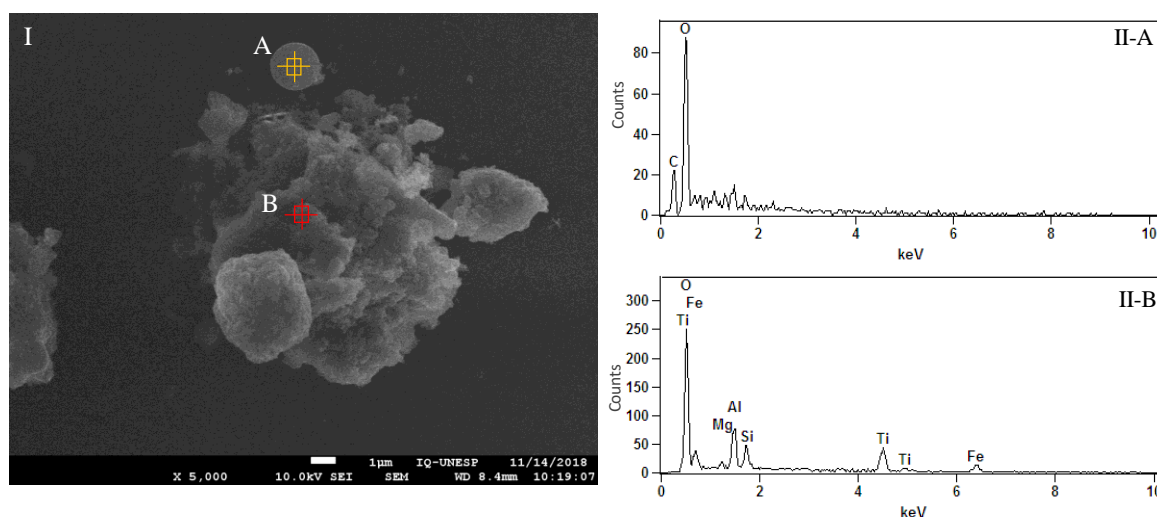
As matrizes foram previamente analisadas, por meio da obtenção de imagens MEV-FEG e espectros de EDS dos filtros “brancos” de policarbonato, idênticos aos empregados na coleta das frações fina e grosseira, que foram apresentados anteriormente, na primeira campanha.

#### 4.2.3.1 Análise da Fração Grosseira – $PM_{10-2,5}$

A **Figura 73** apresenta a imagem MEV-FEG representativa das partículas  $PM_{10}$  (**Figura 73-I**), coletadas em 04/julho/2018 e os resultados das análises elementares, diretas pelos espectros de EDS, **Figura 73-IIA e B**.

Na **Figura 73-I** é visualiza-se um aglomerado de partículas de dimensão  $(10,8 \times 12,7) \mu\text{m}$ , cuja morfologia foi atribuída a fontes de origem natural. Partículas desta natureza, oriundas da ressuspensão de material crostal foram atribuídas à classe dos argilominerais (EDS; **Figura 73-IIA e B**), devido a presença dos elementos químicos Al, Si, além da presença dos elementos, Fe e Mg.

**Figura 73** - Amostra representativa da fração  $MP_{10-2,5}$ , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS, obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha

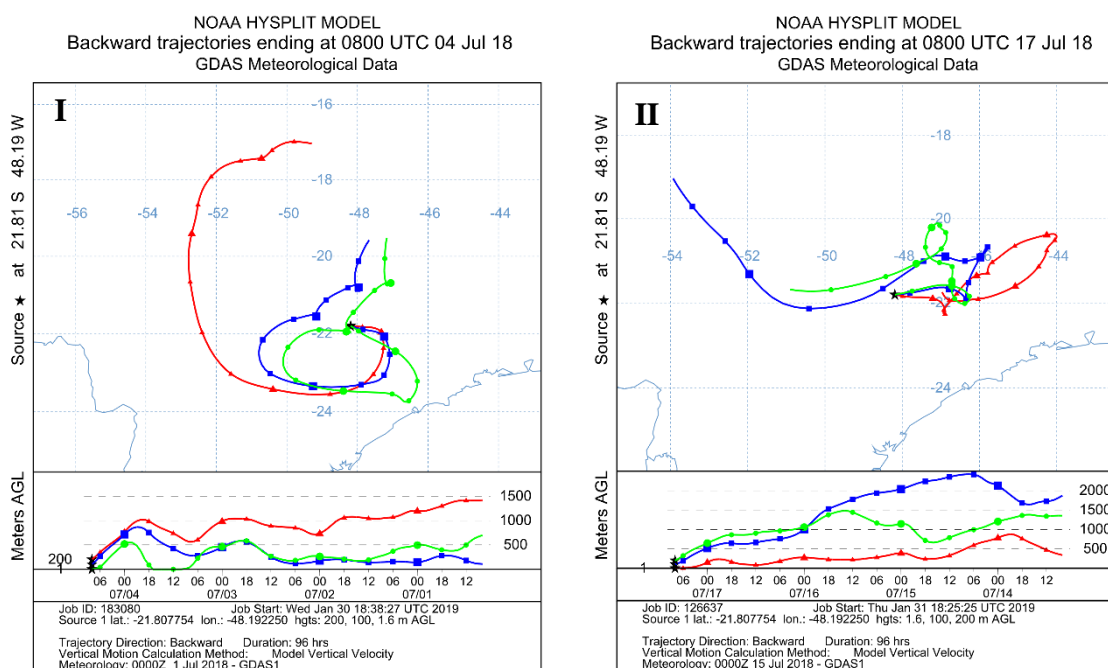


A partir dos resultados visualizados na **Figura 73-II B** foi possível evidenciar a presença de uma combinação de fontes naturais e antrópicas, para a formação das partículas estudadas. Para tal, deve ser considerada a presença do elemento Ti, que teve sua ocorrência atribuída ao transporte de massas de ar de longa distância, que a época teve a sua origem determinada a

partir de retro trajetórias de massa de ar, obtidas pelo modelo HYSPLIT (**Figura 74**). Esta origem foi determinada pela passagem de massas sobre a região da Grande São Paulo. Semelhante ao verificado para a primeira campanha, esta região tem empresas, em grande número, que utilizam compostos contendo titânio, na preparação de seus produtos, principalmente as indústrias de tintas (KARLSSON, et al., 2019).

A presença de elementos de origem antrópica, no material particulado, foi elucidada pela presença de partícula perfeitamente esférica na amostra coletada. Tal partícula é indicada pela mira amarela A, na **Figura 73-I**. Partículas com tal morfologia, com sinais intensos presentes no espectro de EDS, para os elementos químicos C e O (**Figura 73-IIA**), foram atribuídas a presença de fuligem, cinzas voláteis originárias da queima de biomassa (PÓSFAI et al., 2003, WEINBRUCH et al., 2002) e de combustão de fontes industriais (MICIC et al., 2003).

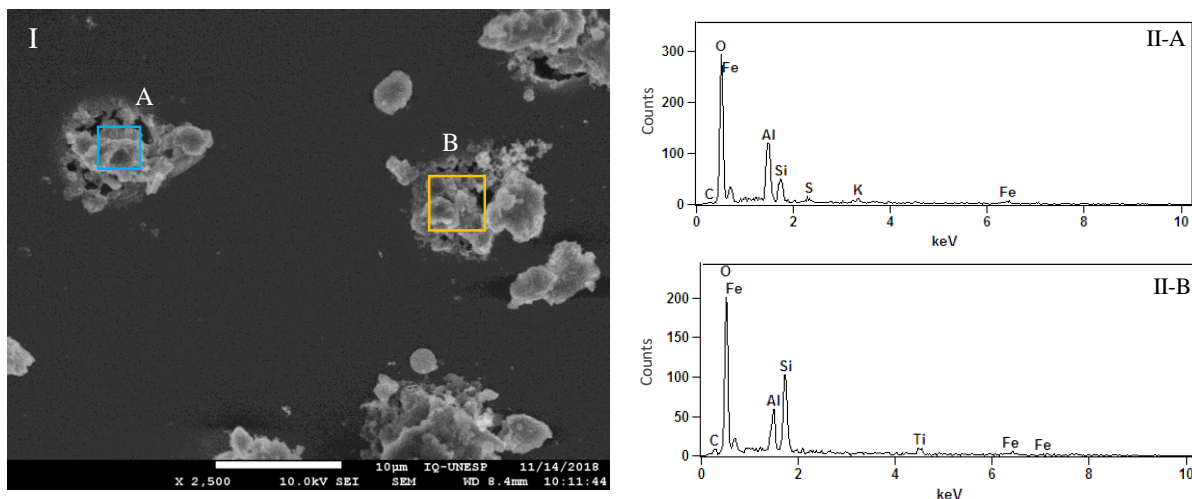
**Figura 74** – Retro trajetórias de massas de ar, obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA, I-04/julho/2018 e II-17/julho/2018 – Linhas vermelha: 1,6 m; Azul:100 m e Verde: 200 m



Na **Figura 75-I** está apresentada uma imagem de outra região da amostra da fração grosseira do dia 04/julho/2018, que representa uma mistura de partículas de origem mineral, apresentando uma estrutura de aglomerado, conforme visualizado pelos retângulos azul e amarelo. A partir da análise elementar, por EDS, **Figura 75-II A e B**, verifica-se que na partícula A havia a presença de Al, Si e Fe o que explica a morfologia e os elementos S e K,

que podem ter contribuição de fontes antrópicas, por fertilizantes e queima de biomassa respectivamente, dentre outras fontes.

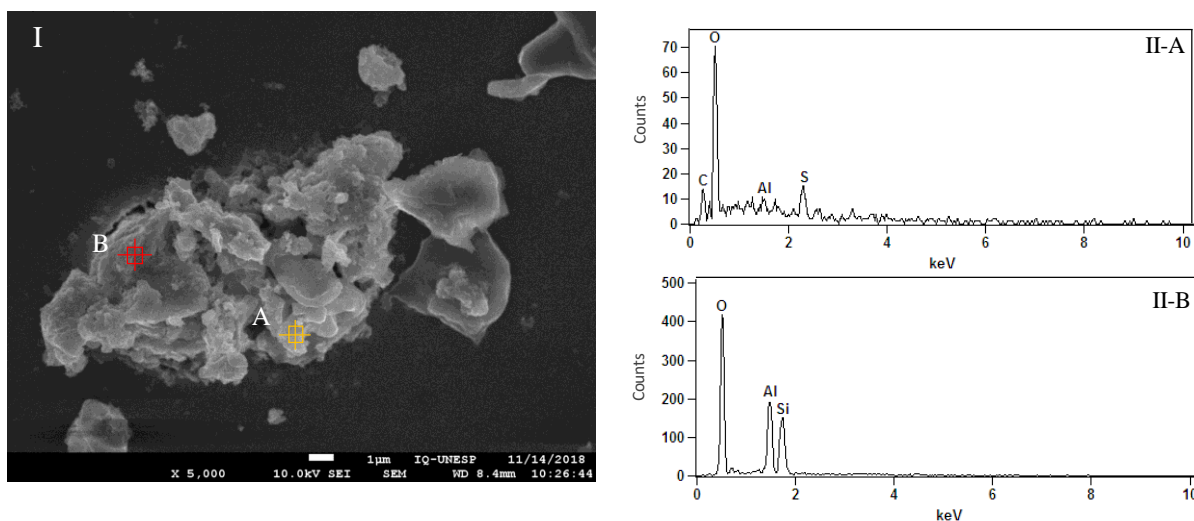
**Figura 75** - Amostra representativa da fração  $PM_{10-2.5}$ , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas retângulos: A- amarelo, B-vermelho



A exploração de outra região na amostra de 04/07/18, fração  $PM_{10-2.5}$  demonstrou a provável combinação de fontes minerais, que podem ser de origem natural ou por interferência antrópica, combinadas a partículas essencialmente antrópica. Este cenário está bem ilustrado pelo aglomerado apresentado na **Figura 75-I**, e pela análise EDS, dos pontos A e B. A partícula analisada pela mira amarela A, foi identificado apenas Al, com contagem baixa, a nível do ruído, o S mais bem discriminado e contagem elevada para o C e O, o que sugere ser proveniente de cinzas, material orgânico, possivelmente de fontes antrópica (PÓSFAL et al., 2003, WEINBRUCH et al., 2002), depositadas no aglomerado maior de aluminossilicato, conforme evidenciado pelo espectro de EDS, apresentado na **Figura 76-IIB**. A avaliação desse aglomerado com um aumento de  $25\ 000\times$  está apresentado na **Figura 77**.



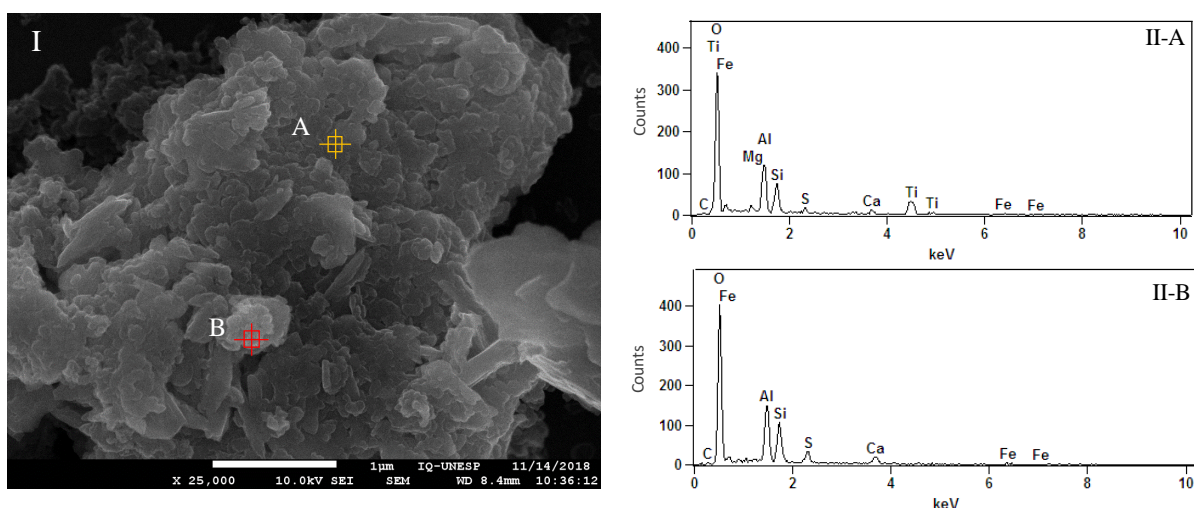
**Figura 76** - Amostra representativa fração PM<sub>10-2,5</sub>, 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha



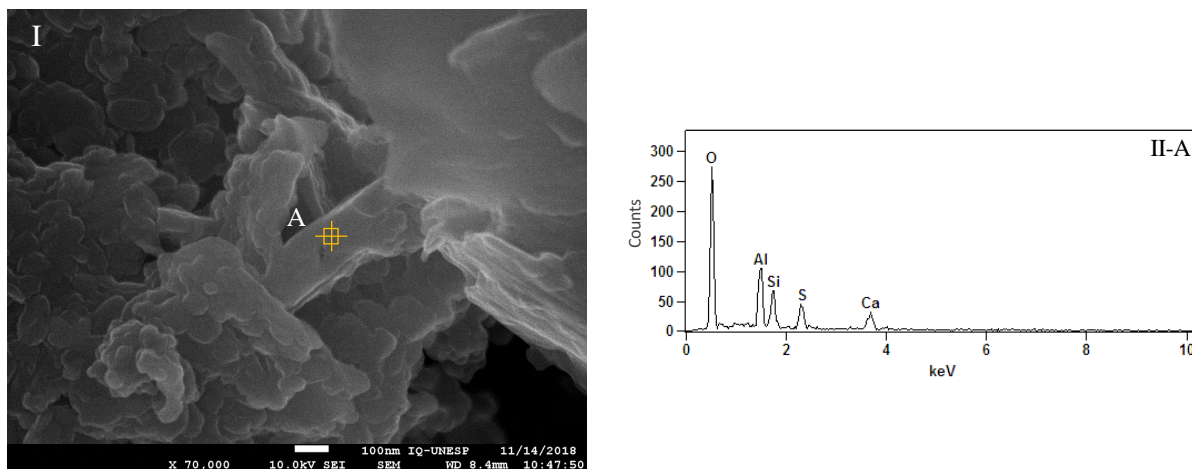
Pela imagem de MEV-FEG apresentada na **Figura 77I** fica claro tratar-se de material de origem mineral, a considerar o aspecto lamelar apresentado pela maioria das partículas (FRANZIN et al., 2018), o que pode ser comprovado pela presença de Al e Si, nas partículas analisadas por EDS, **Figura 77-IIA e B**. Além destes, nas regiões A e B, houve a identificação dos elementos S, Ca e Fe e apenas na região A os elementos Mg e Ti.

A presença de S associado a Al, Si e Ca, como pode ser visualizado também na **Figura 78**, por um aumento de 70 000 ×, da mesma região da **Figura 77**, apresenta morfologia típica das partículas do solo, **Figura 78-I**. Esta associação de elementos, pode sugerir que a origem possa ser do manejo do solo, provavelmente o S, esteja na forma de sulfato, que poderá ser elucidado mais a frente, pelos resultados de caracterização da fração hidrossolúvel.

**Figura 77** - Amostra representativa da fração PM<sub>10-2,5</sub>, 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha



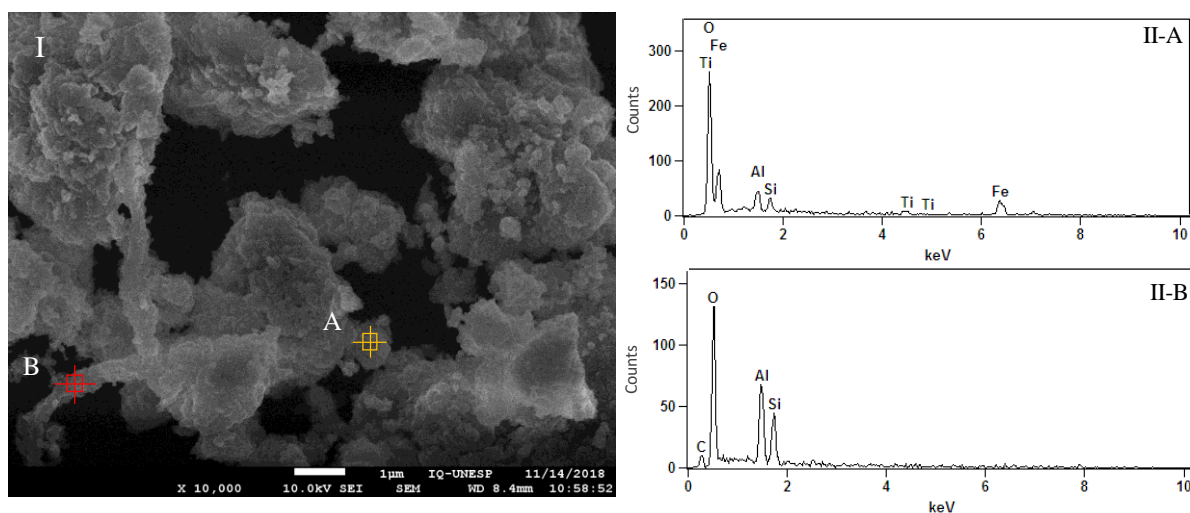
**Figura 78** - Amostra representativa da fração  $PM_{10-2,5}$ , 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela.



O elemento Ti se mostrou presente nas partículas grosseiras da campanha de Araraquara, como visualizado nas **Figuras 73,75 e 77**, referentes ao dia 04 de julho de 2018 (1ª máxima mássica,  $PM_{10-2,5}$ ) e também na amostra do dia 17 de julho (2ª máxima), conforme pode ser visualizado pelos espectro de EDS na **Figura 79-IIA**.

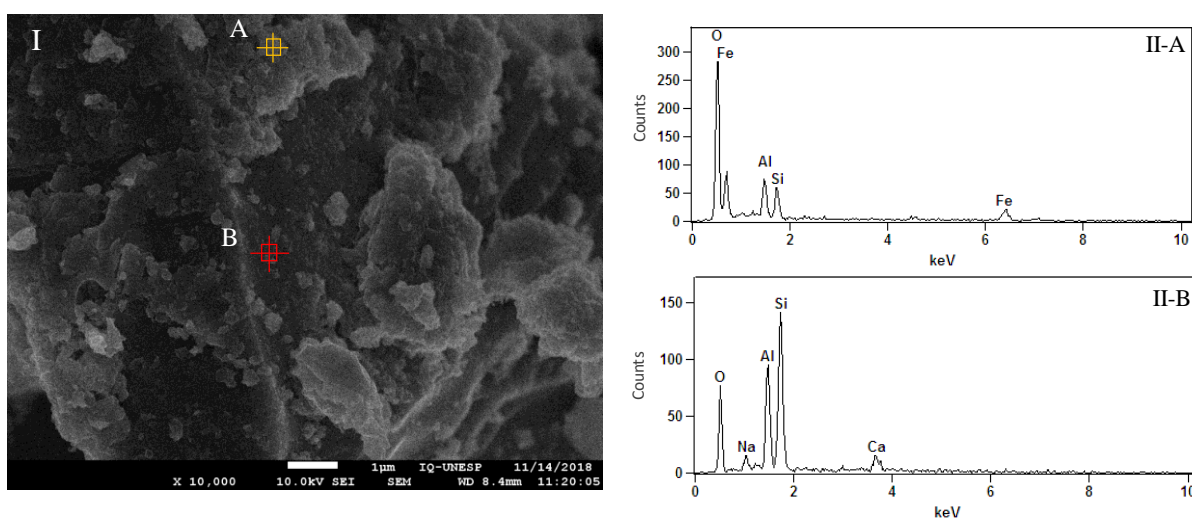
A análise da morfológica do conjunto de partícula apresentado na **Figura 79-I**, corrobora com o que vem sendo apresentado, demonstrando a grande contribuição de fontes minerais (elementos Al, Si e Fe) para o material particulado da cidade de Araraquara, seja por fontes naturais (poeiras), ou por interferência antrópica, pelas atividade agroindustriais, bastante presentes na região, conforme estudos anteriores já investigaram (ALLEN et al., 2004; GONÇALVEZ et al., 2017)

**Figura 79** - Amostra representativa da fração  $PM_{10-2,5}$ , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha



A predominância de elementos crustais na fração fina do aerossol, da cidade de Araraquara, pode ser verificado também pela análise da amostra em outra região, dia 17/julho/2018, apresentada na **Figura 80**. Os espectros de EDS, apresentados nas **Figuras 80-II A e B** revelam a presença dos elementos Al, Si em comum. Na partícula A, o Fe foi detectado e na B o Ca e pela primeira vez o Na. Sódio e cálcio são tipicamente elementos de origem crostal e serão discutidos de maneira pormenorizada nos resultados da caracterização da fração hidrossolúvel.

**Figura 80** - Amostra representativa da fração PM<sub>10-2,5</sub>, 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha

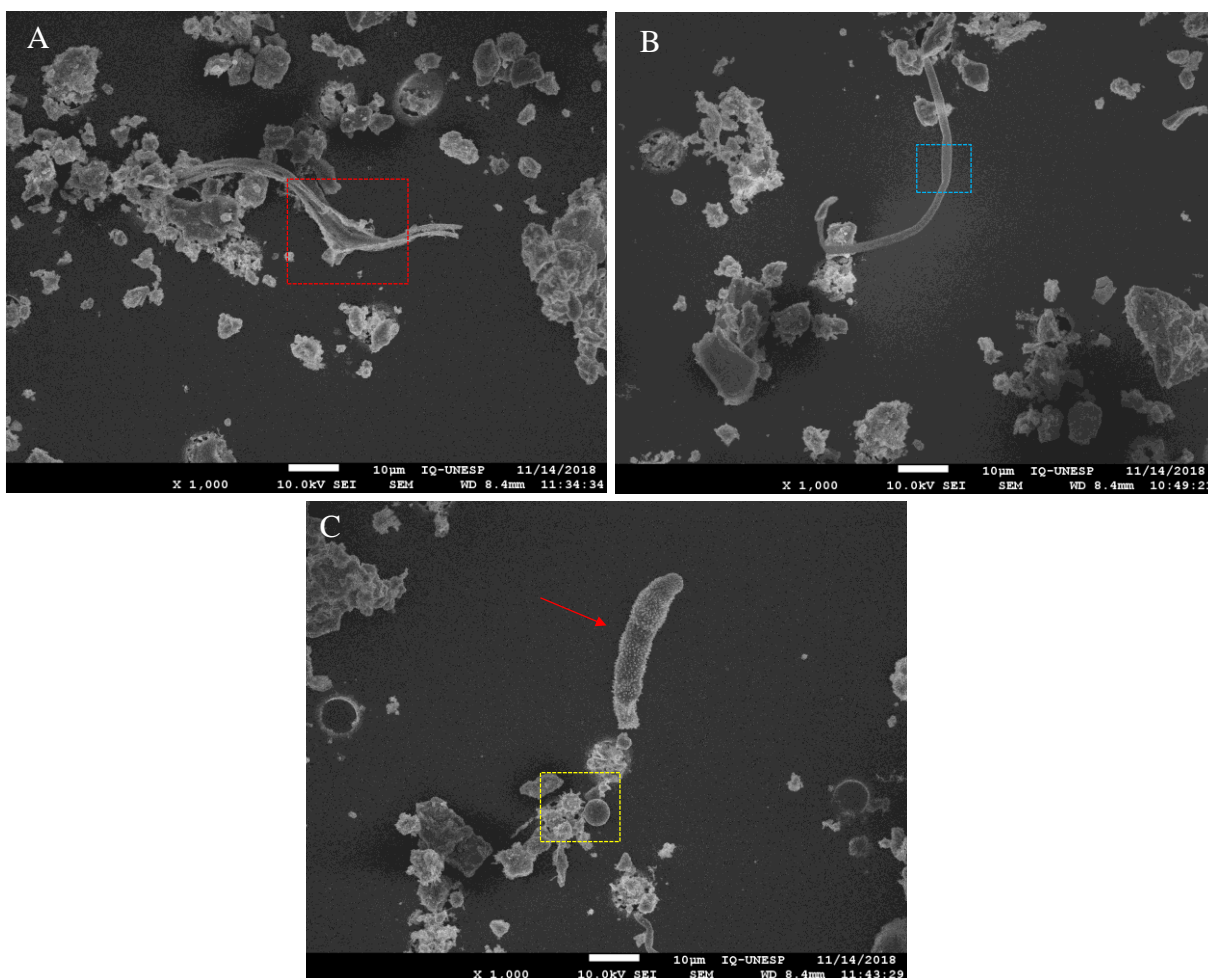


Na **Figura 81 A a C** está apresentada uma seleção de imagens MEV-FEG que foram utilizadas para os aumentos e análises de EDS apresentadas nas **Figuras 82 a 85**, pois apresentaram morfologias distintas do obtido nas imagens anteriores da campanha de Araraquara e na de São José do Rio Preto.

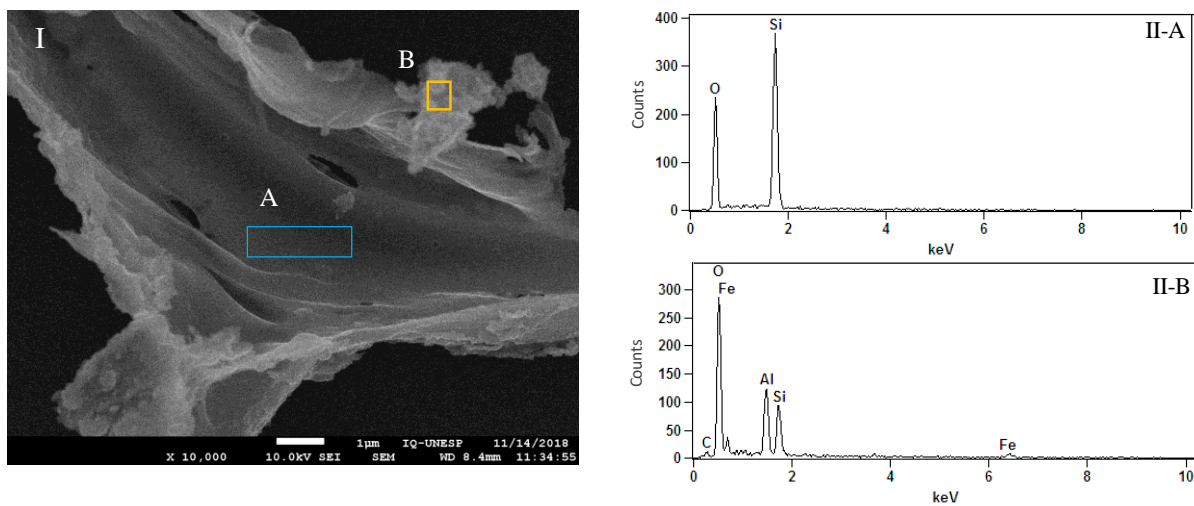
Uma estrutura filamentosa, semelhante ao observado na amostra de São José do Rio Preto, foi observada na amostra de Araraquara, fração PM<sub>10-2,5</sub>, em uma das regiões exploradas do dia 17 de julho de 2018, conforme apresentado na **Figura 81 A**, região selecionada para aumento e análise EDS.

Os resultados apresentados na **Figura 82-I**, permitiu enfatizar que esta morfologia foi atrelada a partículas oriundas de queimadas, a considerar o aumento da contagem de C e O além de aluminossilicatos (SANTIAGO et al., 2015), **Figura 82-IIA e B**. A presença de elementos crustais associada a partículas de queima de biomassa, foi explicada anteriormente, devido principalmente aos intensos movimentos provocados pelas fortes correntes de convecção no qual ocorre a adsorção desses elementos da crosta terrestre (ROSASCO et al., 2011, SANTIAGO et al., 2015).

**Figura 81** - Amostra da fração  $PM_{10-2.5}$ , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG – A) quadrado vermelho, região selecionada para aumento Figura 82; B) quadrado azul, região selecionada para aumento Figura 83 e C) Seta vermelha, seleção para aumento Fig. 84, quadrado amarelo aumento na Figura 85.

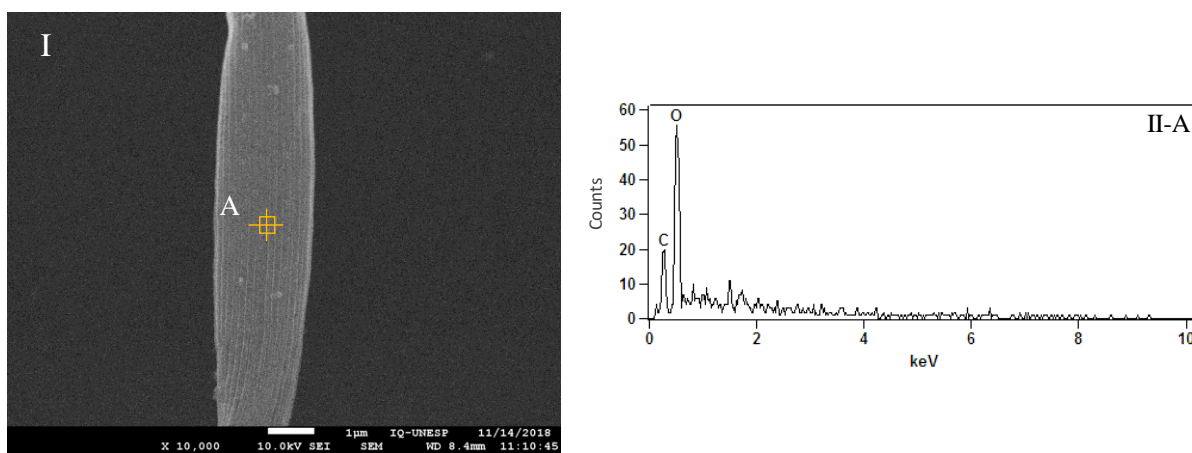


**Figura 82** - Amostra fração  $PM_{10-2.5}$ , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelos retângulos: A- azul, B-amarelo



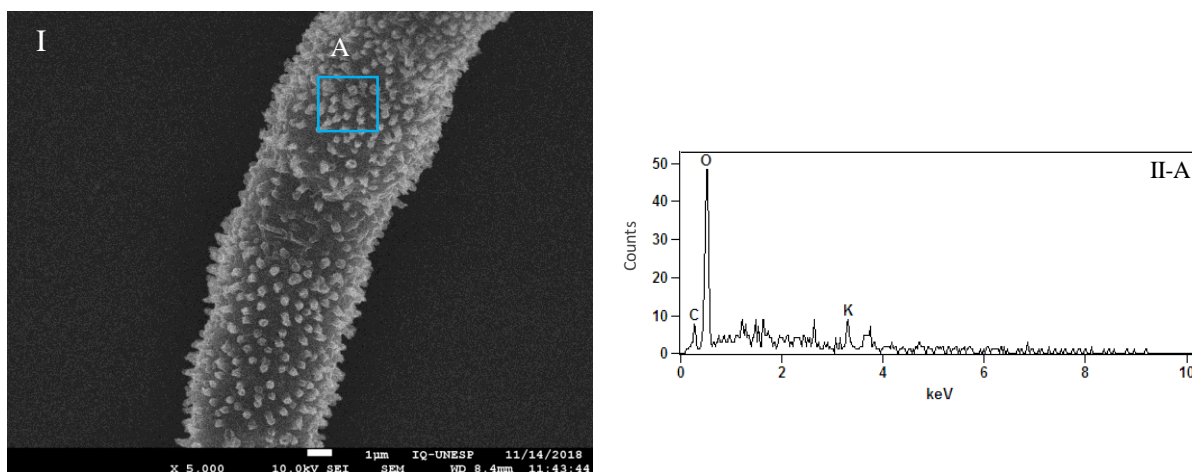
Na **Figura 83-I** é apresentado um aumento obtido da região delimitada pelo retângulo azul de um provável fragmento de estrutura vegetal, visualizado em menor aumento na **Figura 81 B**. Na análise morfológica, **Figura 83-I**, verifica-se a presença de estrias simétricas o que atrelado a análise elementar por EDS, **Figura 83-IIA**, indicando apenas os elementos C e O presentes, podendo-se comprovar que se trata de um fragmento de vegetal (TELOLI et al., 2016)

**Figura 83** - Amostra de fragmentos vegetais fração PM<sub>10-2,5</sub>, 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela.



Outra estrutura bastante peculiar, distinta do já observado, foi o fragmento filamentosso e ciliar de tamanho aproximado de (11,6 x 6,3) µm, indicado pela seta vermelha na **Figura 81C** foi ampliado para análise EDS, na **Figura 84**. A partir da estrutura apresentada e também da sua composição elementar: C, O e K é possível tratar-se de hifa de fungos não identificados, em acordo ao estudo de TELLOLI et al., 2016.

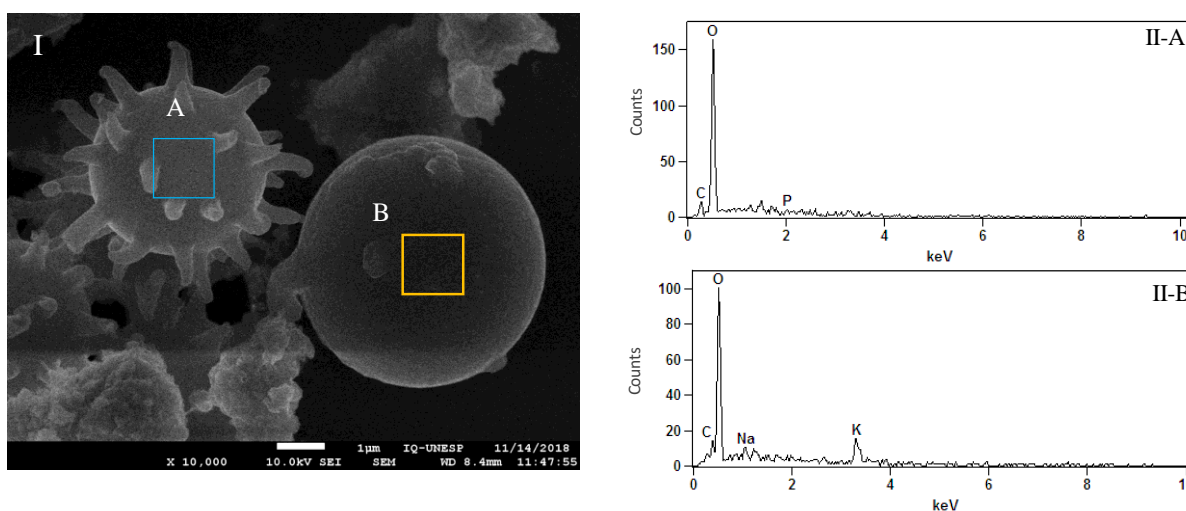
**Figura 84** - Amostra fração PM<sub>10-2,5</sub>, 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelo retângulo azul (A)



Um outro conjunto de estrutura com morfologia distinta é observado na **Figura 81C**, região delimitada pelo retângulo amarelo. Sua ampliação e análise EDS estão apresentados na **Figura 85**. A estrutura globular ciliar da esquerda, **Figura 85-I**, possui 4,0  $\mu\text{m}$  de diâmetro, enquanto a globular lisa, da direita 5,7  $\mu\text{m}$ . A estrutura ciliar é condizente com esporo de fungos, apresentados no estudo de TELLOLI et al., 2016, enquanto a globular maior, de acordo com este mesmo estudo, pode se tratar de grão de pólen (BEHRENDT et al., 1991; RIBEIRO et al., 2015). Suas composições elementares confirmaram tratar-se majoritariamente compostos orgânicos.

Alguns estudos demonstraram que o PM pode se apegar aos grãos de pólen no ar e induzirem modificações em sua morfologia (DUQUE et al., 2013; GUEDES et al., 2009; GUIMARÃES et al., 2012; OKUYAMA et al., 2007). Resultados semelhantes ao observado na **Figura 85-IIB**, foi relatado no estudo de DUQUE et al. (2013), o qual observou diferenças da composição elementar, estatisticamente significativas das paredes do pólen, presente no ar atmosférico, quando comparado ao pólen coletado diretamente da flor, o que corrobora com os resultados observados no presente estudo.

**Figura 85** – Amostra da fração  $\text{PM}_{10-2,5}$ , 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelos retângulos: A- azul, B-amarelo



A presença do elemento potássio no espectro de EDS, **Figura 85-IIB**, sustenta a sugestão de que a estrutura trata-se de um grão de pólen, uma vez que o potássio é abundante no citoplasma das plantas, sendo utilizado como elemento inorgânico indicador de queima de biomassa (WATSON et al., 2001; RODRIGUES et al., 2015; SARAGA et al., 2015; POPOVICHEVA et al., 2016).

As interações entre pólen e outros materiais poluentes, como esporos de fungos e bactérias, também foram investigados (BEHRENDT et al., 1997; SAWIDIS, 1997; OKUYAMA et al., 2007), os quais corroboraram para o resultado obtido na **Figura 85-IIA**.

Grãos de pólen não são apenas um poluente atmosférico sazonal, mas sua presença e quantidade na atmosfera varia de acordo com fatores meteorológicos (temperatura, precipitação, umidade, vento etc.), biológicos (estado fisiológico das plantas, distribuição das plantas etc.) e topográficos (PUC e WOLSKI, 2002).

#### 4.2.3.2 Análise da Fração Fina – PM<sub>2,5</sub>

Na **Figura 86** é apresentado imagens MEV-FEG e espectros EDS da amostra da fração fina PM<sub>2,5</sub> a segunda maior concentração em massa obtida no período da referida fração.

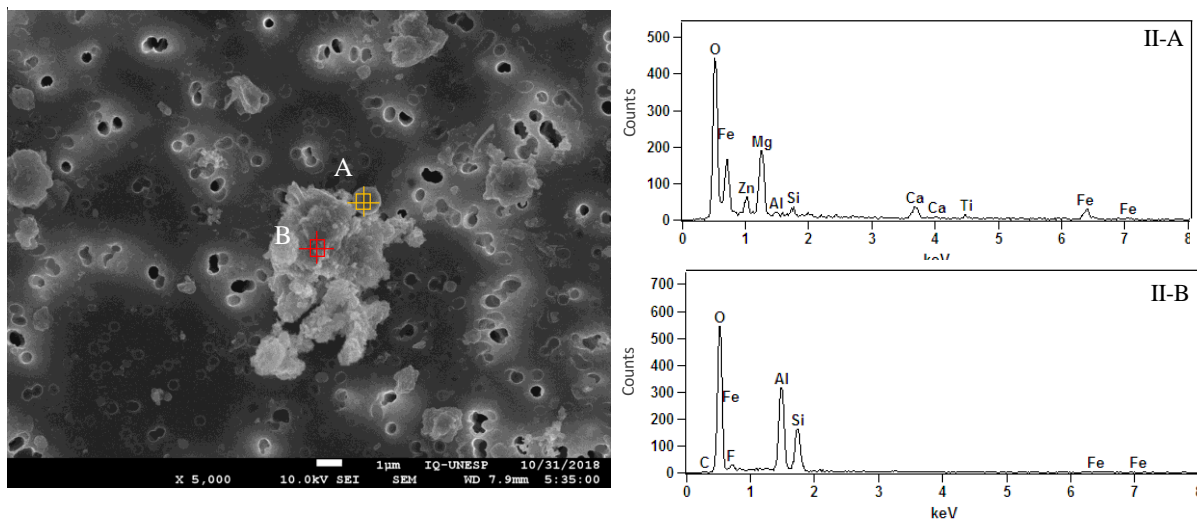
A partir de uma análise geral da imagem apresentada na **Figura 86-I** foi possível visualizar um aglomerado de partículas, semelhante ao observado para a fração grosseira. O aglomerado apontado pela mira vermelha B, possui características morfológicas semelhantes ao observado na **Figura 73-I**, oriunda de fontes naturais, principalmente argilominerais.

Este fato pode ser comprovado pela análise dos elementos presentes no espectro de EDS correspondente, **Figura 86-IIB**. Sendo verificado a presença majoritária dos elementos químicos, Al, Si, Fe e F representativos dos aluminossilicatos, ressuspendido do solo (BULBUL et. al., 2018).

Já a partícula apontada pela mira amarela **Figura 86-II**, representa a classe de partículas de origem antrópica, considerando sua morfologia perfeitamente esférica, como já discutido anteriormente, a qual tipicamente é associada a processo de combustão de biomassa e de processos industriais. Quando analisado sua composição elementar, **Figura 86-IIA**, obteve uma série de elementos de origem natural, cristal: Al, Si, Ca, Fe e Mg além do elemento Zn de maior toxicidade e o Ti, representantes de fontes antrópicas.

O elemento Zn, **Figura 86-IIA**, pode ter origem explicada pelo local de coleta, a margem da Rodovia Washington Luiz – SP-310, podendo ter origem no desgaste de pneus e freios dos veículos de carga principalmente, muito frequente neste trecho. Pode ter havido ainda a contribuição de fontes não locais, quando se avalia as retro trajetórias (HYPLIT) obtidas para este dia, apresentado na **Figura 74-II**. Pela sua avaliação, visualiza a passagem de massas de ar pela região de Ribeirão Preto, Franca e Porto Ferreira, região industrializada do estado de SP, com presença de variados setores produtivos, setor sucroalcooleiro, cerâmico e calçadista. Este comportamento será mais claramente avaliado para identificação de possíveis fontes.

**Figura 86** - Amostra representativa da fração MP<sub>2,5</sub>, 17/julho/2018: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha



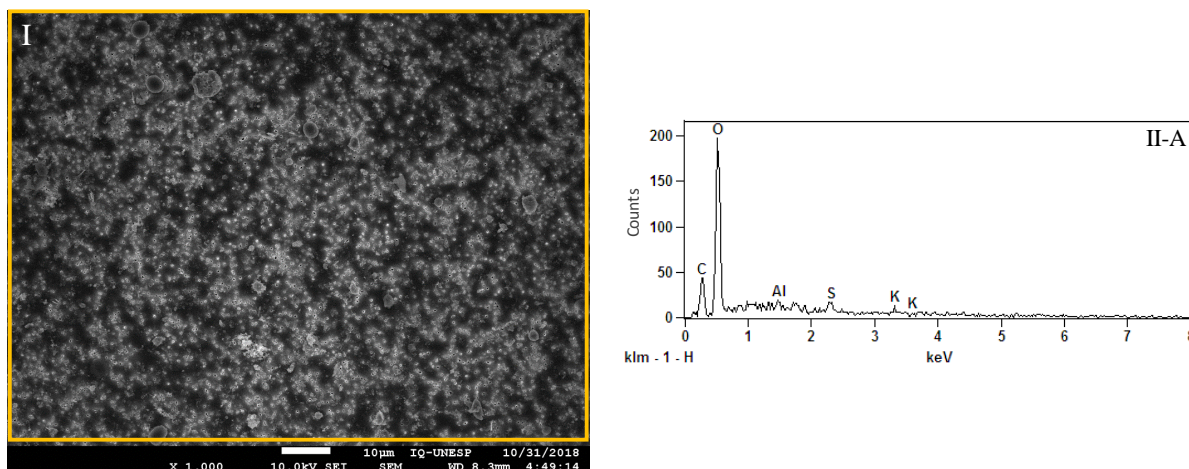
O elemento Ti, também presente na fração fina (**Figura 86**), possui como prováveis fontes as empresas de pintura que circundam o local de coleta, as quais realizam serviço de pintura na modalidade eletrostática e líquida.

Cabe destacar ainda que partículas esféricas, oriundas de processo de combustão, possuem uma área superficial e porosidade elevada o que favorece a associação de diversos outros elementos de variadas origens, como visualizado na **Figura 86-IIA**.

A segunda amostra analisada na fração fina foi a de 23 de novembro de 2018, a qual foi registrada a 2ª máxima de concentração mássica. Na **Figura 87-I**, está apresentado uma análise inicial por MEV-FEG, com aumento de 1000 vezes, sendo possível visualizar algumas partículas maiores que foram selecionadas para as análises que serão apresentadas na sequência. O resultado da análise EDS, **Figura 87-IIA**, identificou a presença dos elementos Al, S e K, os quais se mostraram frequentes nas outras regiões analisadas.



**Figura 87** - Amostra representativa da fração MP<sub>2,5</sub>, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG, II- Espectro de EDS obtido na região indicadas pelo quadrado amarelo



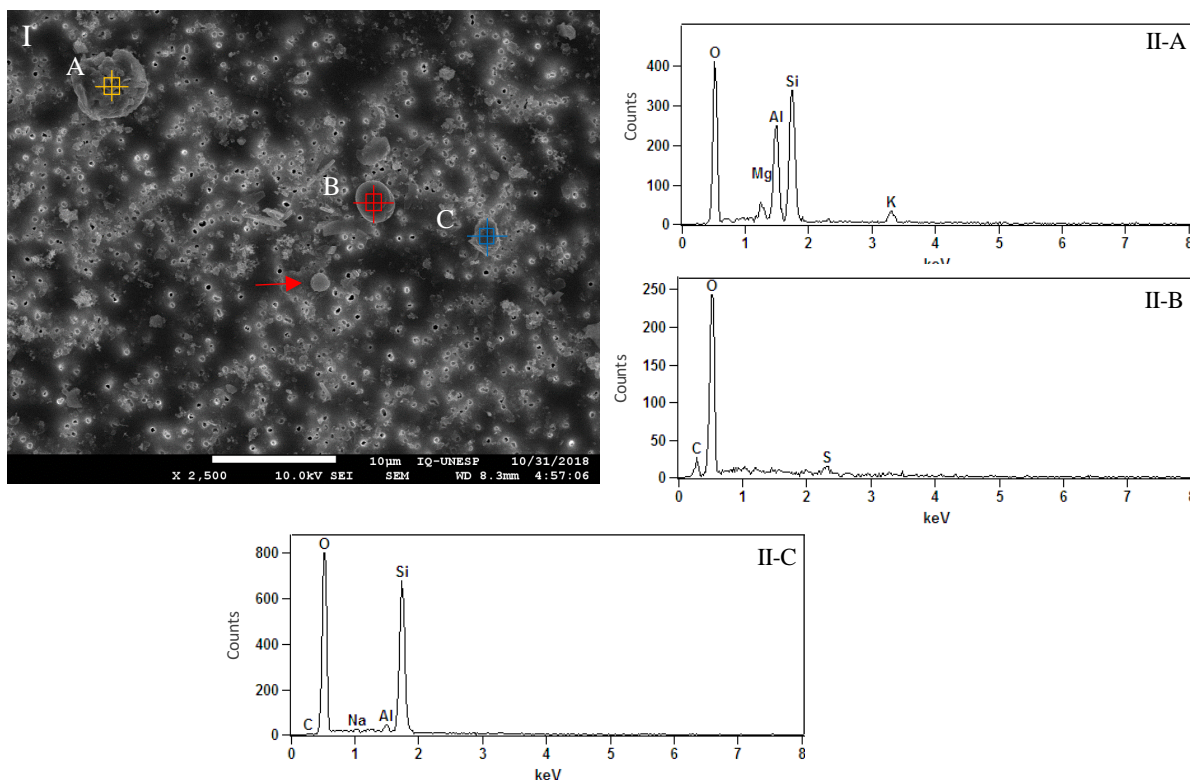
A **Figura 88I**, apresenta uma imagem obtida de uma região da **Figura 87-I**, a qual configura-se uma mistura de fontes antrópicas e minerais, representadas pelas três partículas maiores, com morfologia de aglomerados (A e C) e esferoidal (B), as quais foram analisadas por EDS, **Figuras 88-II A a C**.

A partícula A, **Figura 88-I**, possui diâmetro médio de 6,4  $\mu\text{m}$  e sua composição elementar, apresentada na **Figura 88-IIA**, indicou a presença de elementos majoritariamente minerais, Al, Si, Mg e K. O potássio é o único que pode ter contribuição de fontes antrópicas, por queima de biomassa, porém quando associado a estes outros elementos, tipicamente minerais, seria mais provável tratar-se de mesma origem, considerando ainda o processo de deposição seca.

A partícula com morfologia esférica de dimensão (3,1  $\times$  3,9)  $\mu\text{m}$ , visualizada na **Figura 88-I**, quando analisada por EDS, apresentou os elementos C, O e S. Tal composição atrelado a sua morfologia, evidencia tratar-se de partícula produzida por queima de biomassa (WEINBRUCH et al., 2002; PÓSFAL et al., 2003; XU et al., 2019), constituindo-se em cinzas voláteis, que podem ser produzidas por combustão industrial, o que é plausível se considerar a proximidade de Usinas e outras indústrias do local de coleta. Partícula com forma semelhante a B está indicado na **Figura 88-I**, pela seta vermelha.

A partícula analisada pela mira azul C, **Figura 88-I**, dimensões (2,8  $\times$  3,6)  $\mu\text{m}$ , apresentou em sua composição os elementos Na, Al e Si com contagem elevada, provavelmente trata-se de areia, considerando a quantidade relativa de silício, possivelmente Sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o que ficou evidente pela contagem elevada de Oxigênio, mascarando o sinal de carbono.

**Figura 88** - Amostra representativa da fração MP<sub>2,5</sub>, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha e C- azul

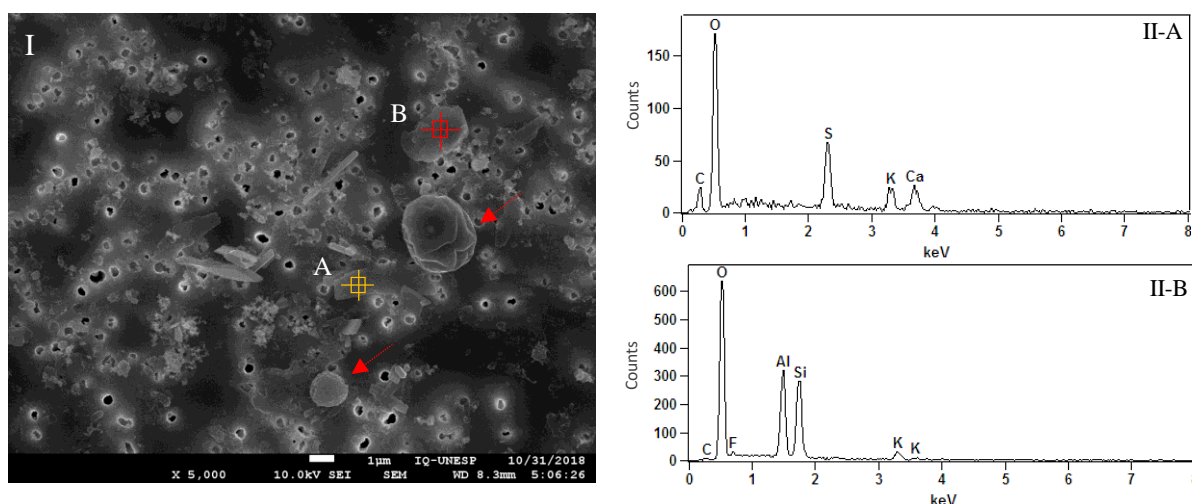


A seleção e aumento de  $5000\times$  de uma região da **Figura 88-I** é apresentado na **Figura 89-I**, na qual foi selecionada duas partículas, indicadas pelas miras A e B. As partículas esferoidais indicadas pelas setas tracejadas vermelha, estavam presentes na imagem da **Figura 88-I**, sendo a maior delas já analisada, **Figura 88-IIB**.

A partícula indicada pela mira amarela A, **Figura 89I**, apresenta morfologia bem definida na forma de placas, de dimensão de  $(4,0 \times 1,3) \mu\text{m}$ , o que por si já sugere tratar-se de fontes minerais. Este fato pode ser comprovado pelos elementos apresentados no espectro de EDS da **Figura 89-IIA**, sendo identificado S, K e Ca. A estrutura cristalina aparente, indica provavelmente tratar-se de sulfato de cálcio e potássio, com provável prevalência do primeiro, devido a semelhança das imagens MEV, apresentadas em estudos anteriores (CÍLOVÁ e JUCEROVA, 2017; PÉREZ-ALVAREZ et al., 2018).

A partícula B, indicada pela mira vermelha de dimensão  $(2,5 \times 1,8) \mu\text{m}$  possui característica típica de partícula de argila, o que pode ser comprovado pelos elementos presentes no espectro de EDS, **Figura 89-IIB**, Al, Si e K. A presença do elemento potássio pode estar associada a origem mineral também, pois provavelmente se trata de uma mistura de fragmentos do solo, argilominerais (aluminossilicatos) e areia, considerando-se a contagem elevada de oxigênio, o que juntamente com o silício, pode sugerir a presença de sílica.

**Figura 89** - Amostra representativa da fração MP<sub>2,5</sub>, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha

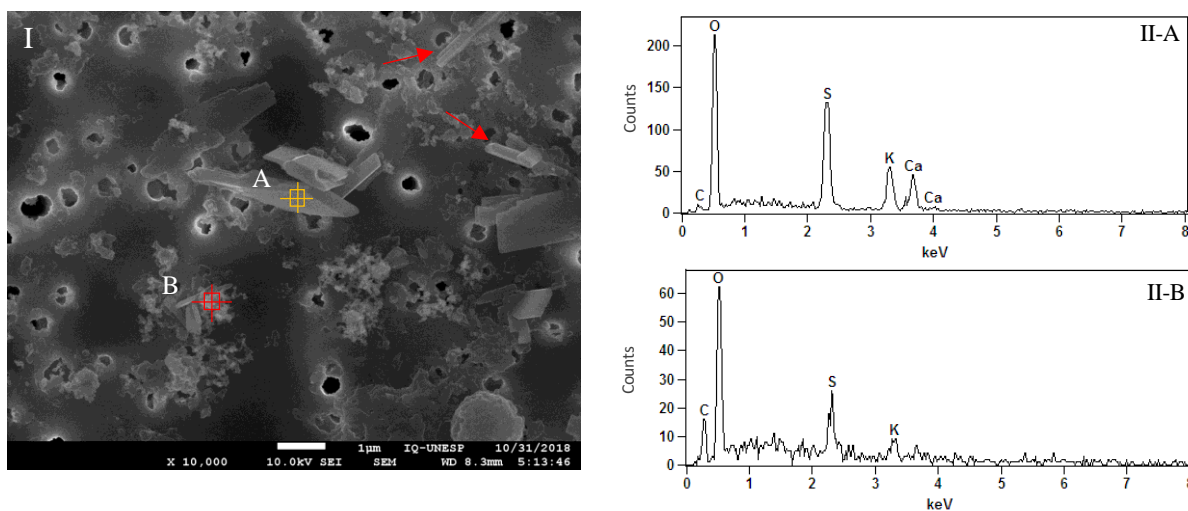


A **Figura 90-I**, apresenta o aumento da região da **Figura 89-I**, na qual visualiza-se com melhor definição a presença de partículas com estruturas cristalinas.

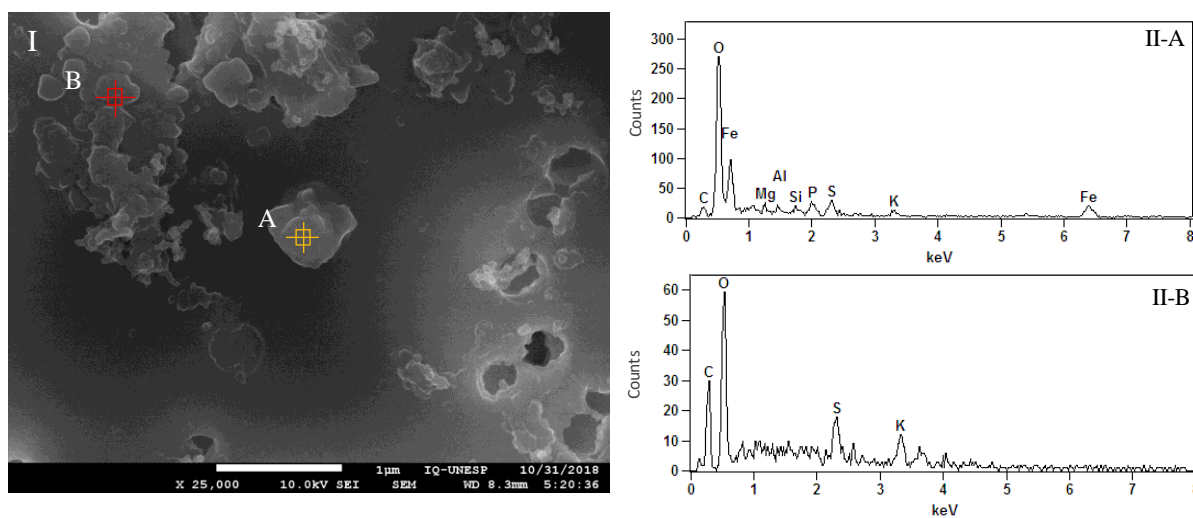
A região A, indicada pela mira amarela, quando analisada pelo EDS, **Figura 90-IIA**, revelou os mesmos elementos da **Figura 89-II A**, S, K e Ca, o que indica tratar-se de composto semelhante, sulfato de cálcio ou potássio. O sulfato de potássio deve ser dominante considerando-se a estrutura cristalina observada semelhante ao estudo de CÍLOVÁ e JUCEROVA, 2017 e ainda sua contagem aumentada no EDS, **Figura 90-IIA**, em relação a **Figura 89-IIA**. As estruturas indicadas pelas setas vermelhas, na **Figura 90-I**, também se assemelham aos cristais de sulfato de potássio presentes no estudo citado.

A região analisada pela mira vermelha B, trata-se de estrutura amorfa emaranhada a outras em forma de placas. O espectro de EDS apresentado na **Figura 90-IIB**, indicou a presença dos elementos C, O e S, K, verificando-se ainda a linha base ruidosa, indicativo de superfície irregular, o que provavelmente indica constituir misturas de partículas de *black carbon* oriundas de combustão de biomassa, pela presença do potássio (MYHRE et al., 2013; BOND et al., 2013; WIEDENSOHLER et al., 2018). Esse tipo de partícula pode ser visualizado em grande parte da imagem de MEV, **Figura 90-I** e na partícula B na **Figura 91-I**, cujo espectro de EDS da **Figura 91-IIB**, apresenta os mesmos elementos da **Figura 90-IIB**

**Figura 90** - Amostra representativa da fração PM<sub>2,5</sub>, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha

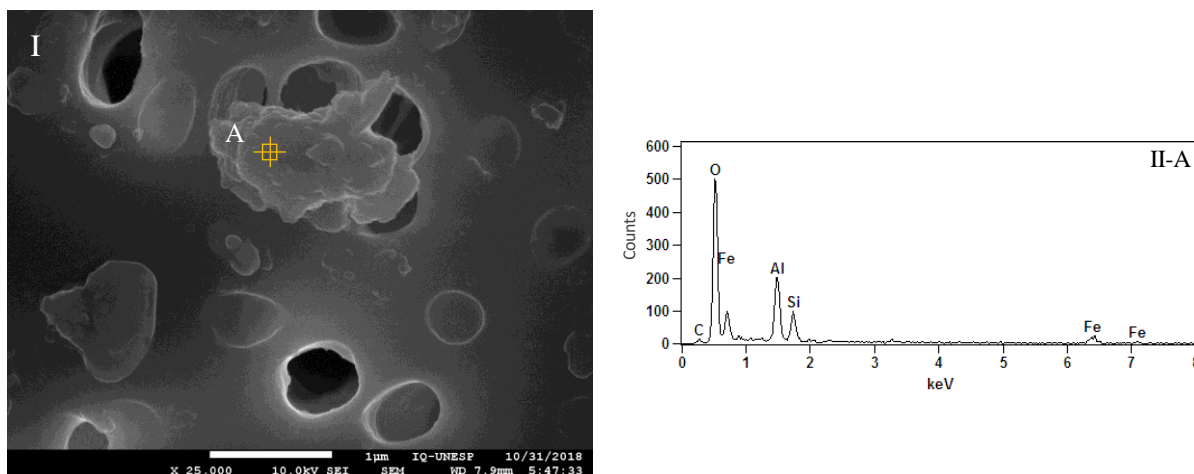


**Figura 91** - Amostra representativa da fração PM<sub>2,5</sub>, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha

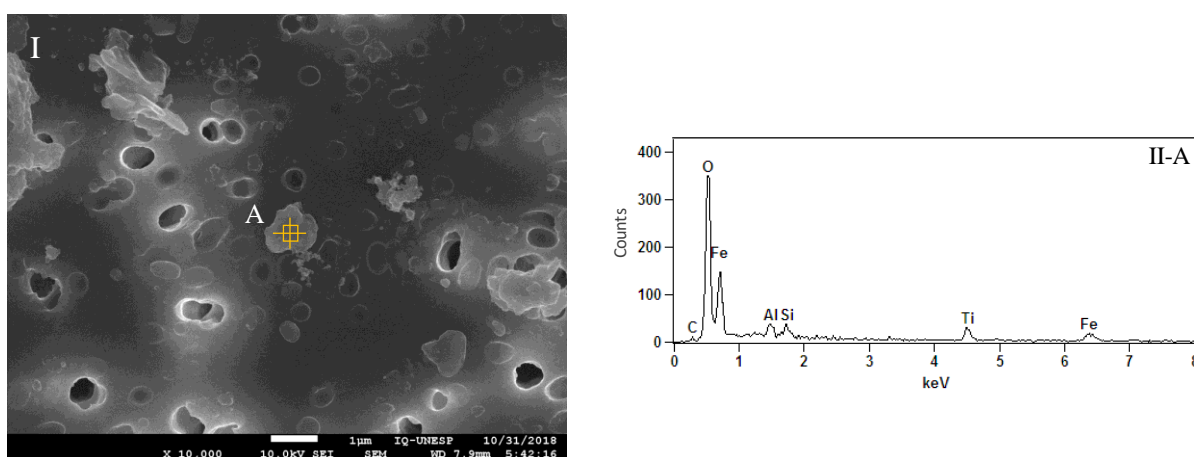


O espectro de EDS apresentado na **Figura 91-IIA**, indica a presença de uma mistura de elementos de origem mineral e antrópicas, respectivamente Mg, Al, Si, Fe, K e P, S, oriundos provavelmente do manejo do solo, pelas atividades da agricultura e uso de fertilizantes, como já foi indicado anteriormente.

**Figura 92** - Amostra representativa da fração PM<sub>2,5</sub>, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela



**Figura 93** - Amostra representativa da fração PM<sub>2,5</sub>, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela

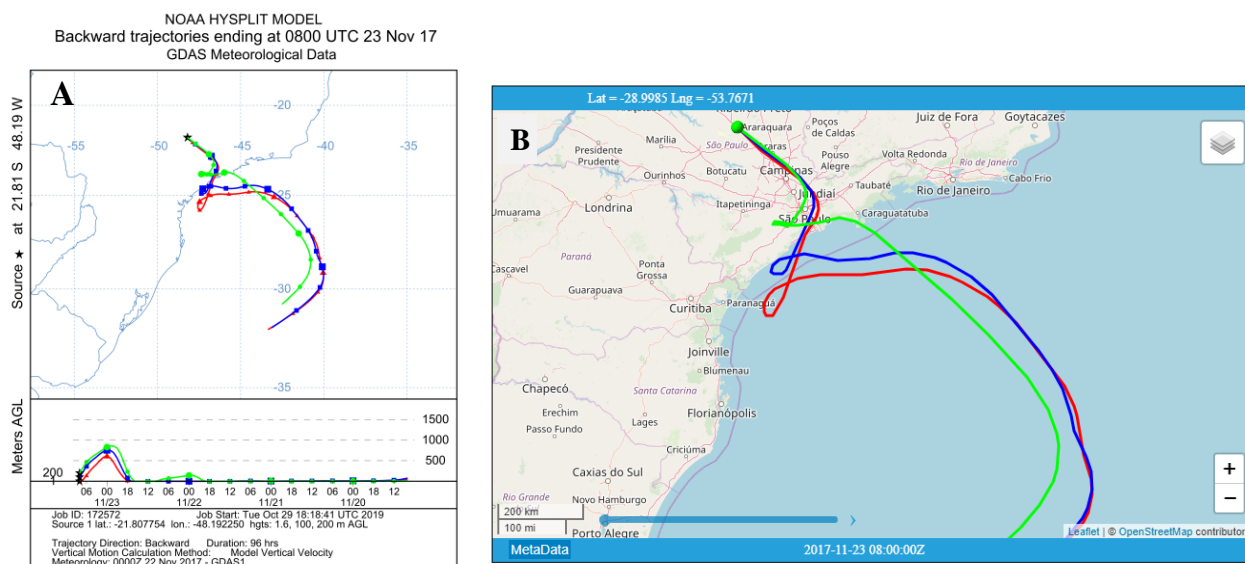


A combinação de fragmentos de origem mineral pode ser visualizada pela análise conjunta das **Figuras 92 e 93**, que apresentam em comum, partículas contendo os elementos Al, Si e Fe, que combinado a morfologia, indicam constituir a fração fina do solo (argila e argilominerais), exceção feita a presença de Ti na particulada analisada na **Figura 93**. Este elemento, como já citado, normalmente tem origem antrópica, principalmente da manufatura de tintas, que empregam o referido elemento como corantes, TiO<sub>2</sub> micronizado, entre outros (KARLSSON et al., 2019).

A presença do elemento Titânio no dia 23 de novembro de 2017, no aerossol de Araraquara, pode ser explicado pelo mesmo motivo indicado para a campanha de São José de Rio Preto, o transporte de longa distância, principalmente da região da Grande São Paulo, Baixada Santista, região com concentração elevada de fábricas de tintas, conforme pode ser

observado na **Figura 94** pelas trajetórias das massas de ar que chegaram no local de coleta no dia 23/11.

**Figura 94** – A) Retro trajetórias de massas de ar, obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA, I-04/julho/2018 e II-17/julho/2018 – Linhas vermelha: 1,6 m; Azul: 100 m e Verde: 200 m; B) Trajetória visualizada no Google Earth®.



## 4.2.4 Análise da fração hidrossolúvel por Cromatografia Iônica

### 4.2.4.1 Curvas analíticas – parâmetros de desempenho

Semelhante a abordagem apresentada para a campanha de São José do Rio Preto, são apresentados os resultados dos principais parâmetros de regressão das curvas analíticas, nas **Tabelas 19 a 21** para os ânions e na **Tabela 22 a 24** para os cátions. Os parâmetros foram também obtidos utilizando-se da folha de cálculo do estudo de SILVA, 2016.

Os parâmetros obtidos para as curvas analíticas dos ânions na campanha de Araraquara estão apresentados na **Tabela 19**. Como esperado, em acordo aos resultados de São José do Rio Preto, as curvas apresentaram sinais homocedásticos (variância constante dos erros experimentais para observações distintas) (DADAMOS et al., 2018).

Após a comprovação da homocedasticidade da resposta instrumental, foi realizada a avaliação da adequação ao modelo de regressão dos mínimos quadrados (MILLER & MILLER, 2005), realizado pelo teste F (ANOVA-LOF), os quais apresentaram valores de F menor que o tabelado, como pode ser verificado na **Tabela 19**.

**Tabela 19** – Parâmetros das curvas analíticas dos Ânions estudados na campanha de Araraquara

	$\mu\text{g L}^{-1}$							
	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<sup>1</sup> (a)	-0,0376	-0,0404	-0,0064	-0,0265	-0,0307	-0,0040	0,0218	0,0187
<sup>2</sup> (b)	0,0014	0,0008	0,0003	0,0005	0,0004	0,0002	0,0005	0,0004
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9989	0,9994	0,9987	0,9787	0,9958	0,9973	0,9994	0,9811
<sup>3</sup> g ( $\leq 0,05$ ):	<b>0,0005</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0006</b>	<b>0,0108</b>	<b>0,0021</b>	<b>0,0013</b>	<b>0,0003</b>	<b>0,0139</b>
<b>F</b>	<b>3,1194</b>	<b>1,8639</b>	<b>16,5398</b>	<b>3,2457</b>	<b>6,1149</b>	<b>0,4723</b>	<b>1,0061</b>	<b>2,2857</b>
<b>F<sub>tab</sub></b>	6,2262	6,2262	6,2262	6,2262	6,2262	6,2262	6,2262	6,2262
<sup>4</sup> R <sub>média</sub> %	100,82	100,68	100,22	100,92	101,81	100,58	102,01	106,34

<sup>1</sup>coeficiente angular; <sup>2</sup>coeficiente angular <sup>3</sup>Função g; <sup>4</sup>recuperação média (%)

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) instrumental para os ânions estão apresentados na **Tabela 20**, expressos da curva analítica, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , considerando a definição atual (ALLEGRI et al., 2014) e antiga da IUPAC, para a estimativa dos LOD e LOQ. Cabe ressaltar que a nova definição de LOD e LOQ puderam ser consideradas, uma vez que a dispersão dos sinais foram pequenas, de acordo com os valores da função g obtidos, atendendo ao critério:  $g < 5\%$  (**Tabela 20**).

**Tabela 20** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados na campanha de Araraquara, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$ 

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	14,96	<b>14,16</b>	<b>3,96</b>	85,34	<b>21,46</b>	<b>8,20</b>	3,76	18,54
LOD	39,75	62,11	43,25	194,90	163,02	65,24	29,05	228,33
LOQ	120,47	188,22	131,07	590,60	493,99	197,69	88,03	691,92
LOD <sup>2</sup>	32,83	51,32	35,72	160,94	134,70	53,91	23,98	188,55
LOQ <sup>2</sup>	109,42	171,06	119,06	536,46	448,99	179,69	79,92	628,49

<sup>1</sup> Limite de detecção inicial, considerando branco; <sup>2</sup> definição anterior IUPAC (SILVA et al., 2016). Obs.: cor vermelha indica que o valor do primeiro calibrador foi muito alto, portanto, não adequado.

Com base nos resultados de LOQ da **Tabela 20**, alguns valores dos componentes minoritários deveriam ser rejeitados, semelhante ao ocorrido para a 1ª campanha, então adotou-se o mesmo critério, de não os excluir, com base na justificativa já exposta, a possível incerteza intrínseca ao processo de amostragem, combinado a pequena representatividade destes elementos.

Foi estimado o LOD inicial, baseado nos brancos e na utilização de um calibrador de menor concentração, na tentativa de aproximar do LOD do equipamento (SILVA, 2016). Os valores apresentados em vermelho configuram a resposta da folha cálculo frente as concentrações dos padrões, tendo sido considerado inadequados os ânions cloreto, brometo,

nitrato e sulfato. Os resultados estão apresentados nas **Tabela 20 e 21**, sendo a Tabela 21 contém os valores expressos em  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

**Tabela 21** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados na campanha de Araraquara, expressos em  $\mu\text{g m}^{-3}$

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	0,0037	0,0035	0,0010	0,0213	0,0054	0,0021	0,0009	0,0046
LOD	0,0099	0,0155	0,0108	0,0487	0,0408	0,0163	0,0073	0,0571
LOQ	0,0301	0,0471	0,0328	0,1476	0,1235	0,0494	0,0220	0,1730
LOD <sup>2</sup>	0,0082	0,0128	0,0089	0,0402	0,0337	0,0135	0,0060	0,0471
LOQ <sup>2</sup>	0,0274	0,0428	0,0298	0,1341	0,1122	0,0449	0,0200	0,1571

<sup>1</sup> Limite de detecção inicial, considerando branco; <sup>2</sup> definição anterior IUPAC (SILVA et al., 2016). Obs.: cor vermelha indica que o valor do primeiro calibrador foi muito alto, portanto, classificado como inadequado.

Os resultados dos parâmetros de desempenho das curvas dos cátions estão apresentados na **Tabela 22**. A análise dos resultados permite comprovar a homocedasticidade da resposta instrumental e pelos valores do teste *F* apresentados na **Tabela 22**, a linearidade se mostrou adequada para todos os cátions, ( $F < F$  tabelado) (MILLER & MILLER, 2005).

**Tabela 22** - Parâmetros das curvas analíticas dos CÁTIONES estudados na campanha de Araraquara -  $\mu\text{g L}^{-1}$

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<sup>1</sup> (a)	2590,064	7696,111	-2111,954	-194,131	7990,152
<sup>2</sup> (b)	191,618	206,094	128,205	463,378	269,894
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9978	0,9958	0,9979	0,9989	0,9990
<sup>3</sup> g ( $\leq 0,05$ ):	0,0016	0,0030	0,0015	0,0008	0,0007
<b>F</b>	3,1652	2,8176	3,5003	2,1495	1,7738
<b>F<sub>tab</sub></b>	6,226	6,226	6,226	6,226	6,226
<sup>4</sup> <b>R<sub>média</sub> %</b>	102,50	100,59	102,98	101,64	101,89

<sup>1</sup>coeficiente angular; <sup>2</sup>coeficiente angular <sup>3</sup>Função g; <sup>4</sup>recuperação média (%)

No que se refere aos LOD e LOQ abordagem atual, apresentados na **Tabela 23 e 24**, puderam ser considerados, uma vez que o valor da função g, (**Tabela 22**) atendeu o critério (< 5%), com pequena dispersão dos sinais.



**Tabela 23** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONS estudados na campanha de Araraquara, expressos em  $\mu\text{g L}^{-1}$

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	19,212	29,978	30,847	7,819	43,416
LOD	64,157	177,541	123,771	17,791	86,617
LOQ	194,415	538,003	375,062	53,912	262,476
LOD <sup>2</sup>	53,368	147,686	102,957	14,799	72,051
LOQ <sup>2</sup>	177,894	492,285	343,191	49,331	240,172

<sup>1</sup> Limite de detecção inicial, considerando branco; <sup>2</sup> definição anterior IUPAC (SILVA et al., 2016).

Cabe ressaltar, que semelhante ao ocorrido para a campanha de São José do Rio Preto, houve alguns dias que a concentração de alguns elementos esteve abaixo do LOQ, porém acima do LOD, se tratando dos componentes minoritários, garantindo a confiabilidade das concentrações determinadas, mesmo com um incremento significativo de incerteza na interpolação. Os resultados em  $\mu\text{g m}^{-3}$  estão apresentados na **Tabela 24**.

**Tabela 24** - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONS estudados na campanha de Araraquara, expressos em  $\mu\text{g m}^{-3}$

	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<sup>1</sup> LOD <sub>i</sub>	0,0048	0,0075	0,0077	0,0020	0,0109
LOD	0,0160	0,0444	0,0309	0,0044	0,0217
LOQ	0,0486	0,1345	0,0938	0,0135	0,0656
LOD <sup>2</sup>	0,0133	0,0369	0,0257	0,0037	0,0180
LOQ <sup>2</sup>	0,0445	0,1231	0,0858	0,0123	0,0600

<sup>1</sup> Limite de detecção inicial, considerando branco; <sup>2</sup> definição anterior IUPAC (SILVA et al., 2016).

As recuperações médias das curvas analíticas também foram avaliadas, os valores para as curvas dos ânions estão apresentados na **Tabela 19** e cátions na **Tabela 22**. Os valores médios de maneira geral apresentaram-se satisfatórios, bastante próximos a 100%.

As recuperações médias para as curvas de ânions e cátions foram ensaiadas, realizando 5 replicatas em cada concentração com soluções mistas, simulando as amostras. Nas **Figuras 95 e 96** estão apresentadas as médias das 5 replicadas em cada concentração (P1 a P4).

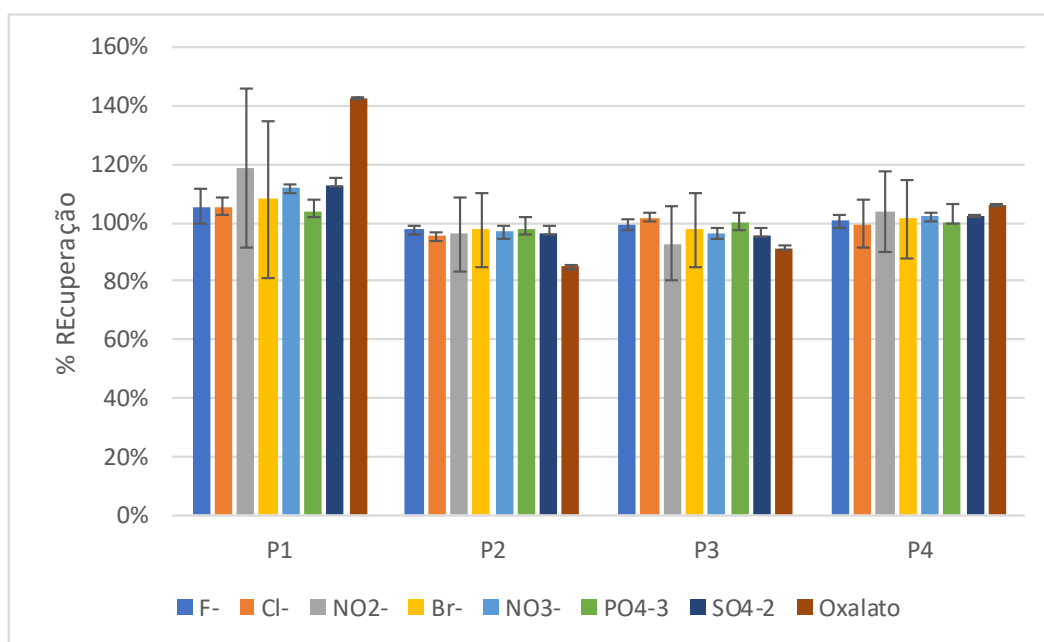
Na **Figura 95** o comportamento apresentado pelas quatro soluções mostrou-se homogêneo para a recuperação, com exceção da solução de menor concentração (P1), que como o esperado, possui valores superestimados (> 100%). O oxalato, como ocorrido na 1ª campanha, foi o que apresentou maior variabilidade na recuperação.

Na **Figura 96** estão apresentadas as médias de recuperação das curvas de cátions, as quais permitiram verificar uma maior variabilidade dos resultados para a primeira solução (P1), semelhantes aos resultados obtidos para os ânions (**Figura 95**).

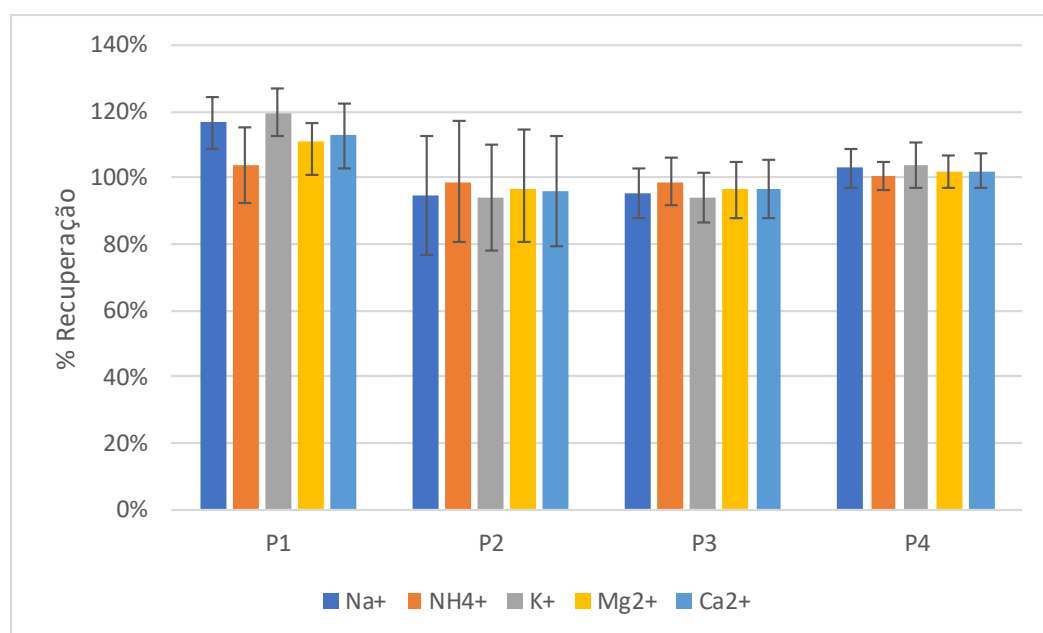
Considerando a faixa aceitável dos principais guias de validação (THOMPSON et al., 1998, ELLISON et al., 2000, AOAC, 2012, INMETRO, 2016), os resultados puderam ser considerados adequados, uma vez que variaram numa faixa de 94 a 104 %.

A avaliação da correção da recuperação foi realizado por meio de um teste *t*-Student, e as médias dos valores  $t^{95\%}$  calculadas apresentaram-se menores que o  $t^{95\%}$  tabelado, portanto, como ocorrido para a 1ª campanha não caberia a correção dos valores de concentração, pela recuperação (ELISSON et al., 2000, DADAMOS, 2018).

**Figura 95 - Médias das recuperações nos ânions nos padrões 1 a 4**



**Figura 96 - Médias das recuperações nos cátions nos padrões 1 a 4**



#### 4.2.4.2 Análise da Fração Grosseira - PM<sub>10-2,5</sub>

A fração hidrossolúvel foi analisada em todas as amostras coletadas na 2ª Campanha em Araraquara. A coleta ocorreu de 14 novembro de 2017 a 11 de outubro de 2018, totalizando 104 amostras, 52 dias de coleta.

As concentrações detectadas nos filtros brancos foram descontadas de todas as amostras, conforme o procedimento adotado para a 1ª campanha. Os cátions identificados foram: sódio, amônio e potássio nos filtros da fração fina e grosseira, para os ânions, identificou-se todas as espécies, com exceção do oxalato.

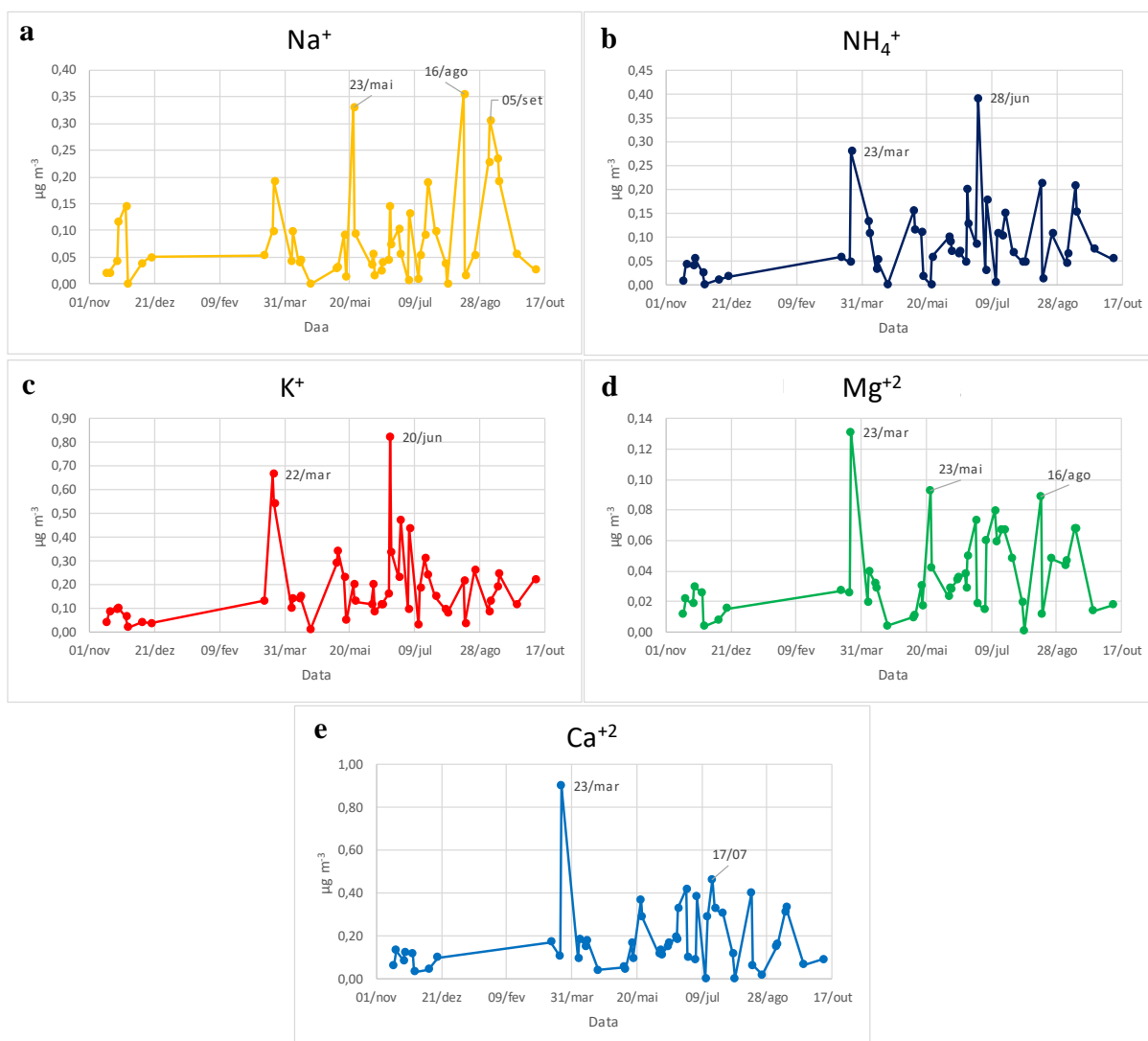
Na **Tabela 25** está apresentado um resumo estatístico dos resultados das concentrações dos cátions na fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>). A partir da concentração média, os cátions estavam presentes no aerossol na seguinte ordem:  $K^+ \geq Ca^{2+} > Na > NH_4^+ > Mg^{2+}$ , a única diferença de São José do Rio Preto, foi a inversão de posição do  $Ca^{2+}$  e  $K^+$ .

**Tabela 25** - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira – PM<sub>10-2,5</sub> -  $\mu g m^{-3}$

	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
<b>C<sub>Média</sub></b>	0,0914	0,0907	0,1868	0,0364	0,1827
<b>SD</b>	0,0863	0,0761	0,1643	0,0267	0,1575
<b>CV %</b>	94,4%	83,9%	88,0%	73,4%	86,2%
<b>Máximo</b>	0,3558	0,3922	0,8229	0,1311	0,8996
<b>Mínimo</b>	0,0074	0,0033	0,0104	0,0036	0,0014

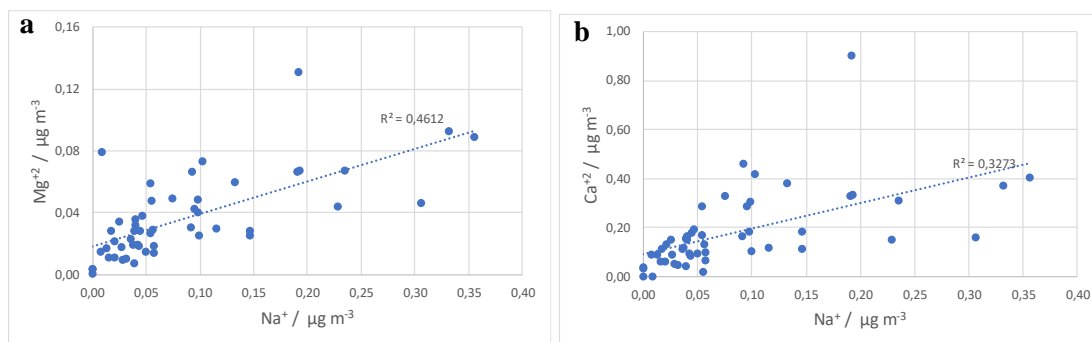
Os perfis temporais dos cátions da fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>) estão apresentados na **Figura 97**, na qual permite a visualização da variação ao longo do período de coleta. É possível observar o decréscimo da concentração dos cátions em vários dias que coincidiram com o regime de chuva no período.

**Figura 97** - Perfil temporal dos cátions da fração  $PM_{10-2,5}$  de Araraquara: a)  $Na^+$ , b)  $NH_4^+$ , c)  $K^+$ , d)  $Mg^{2+}$  e e)  $Ca^{2+}$



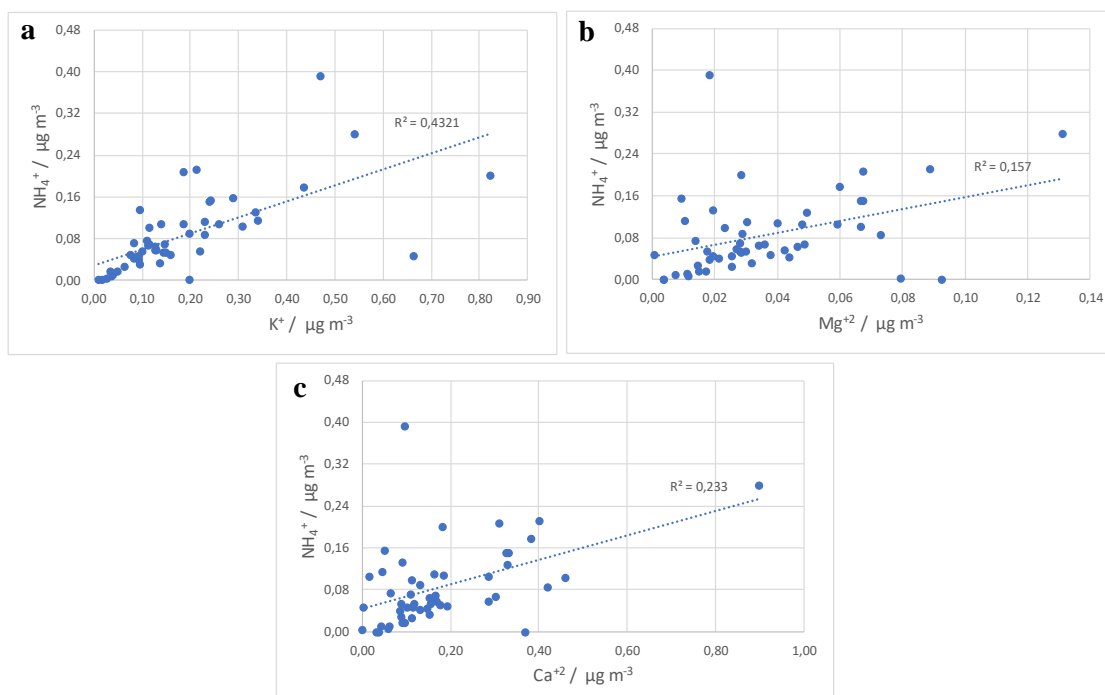
Iniciando pela análise do perfil do sódio, **Figura 97a**, verificou-se que a variação de concentração se deu do LOD a  $0,356 \mu g m^{-3}$ , **Tabela 25**. Os maiores valores foram observados em 16 de agosto, 23 de maio e 05 de setembro.

O sódio na fração  $PM_{10-2,5}$  é tipicamente de origem mineral, como já apresentado nos resultados da 1ª campanha. As correlações obtidas com os cátions magnésio ( $R^2 > 0,46$ ) e Cálcio ( $R^2 > 0,32$ ), apresentado na **Figura 98 a e b**, contribuíram para esta afirmação.

**Figura 98** - Correlação das concentrações de  $\text{Na}^+$  com a)  $\text{Mg}^{2+}$  e b)  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{PM}_{10-2,5}$ 

O cátion amônio, perfil apresentado na **Figura 97b** apresentou uma variação de concentração LOD a  $0,392 \mu\text{g m}^{-3}$ , com as duas máximas em 28 de junho e 23 de maio. A concentração média de amônio foi maior que o da 1ª campanha,  $0,09$  e  $0,052 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente.

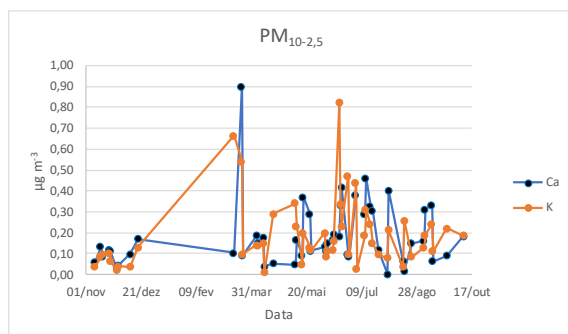
O amônio, como já citado, normalmente é antropogênico, emitido pelo solo em culturas agrícolas, setor agropecuária, principalmente na digestão dos ruminantes além da possibilidade de origem em processos industriais e de queima combustíveis fósil (SUTTON et al. 2013), esta última fonte, pode ser elucidada pela boa correlação obtida com  $\text{K}^+$ ,  $R^2 > 0,43$ , apresentado na **Figura 99a**. Outras correlações foram obtidas com intuito de relacionar outras contribuições na origem do  $\text{NH}_4^+$  por exemplo, atividades da agricultura e manejo do solo, por exemplo com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , porém ambas se apresentaram baixas, conforme **Figura 96 b e c**.

**Figura 99** - Correlações do cátion  $\text{NH}_4^+$  com a)  $\text{K}^+$ , b)  $\text{Mg}^{2+}$  e c)  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{PM}_{10-2,5}$ 

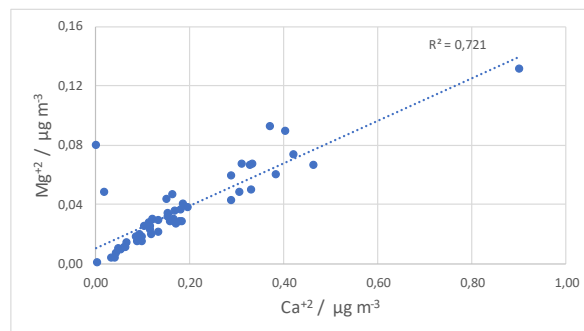
Na **Figura 97c** está apresentado o perfil do potássio, no qual verificou-se as duas primeiras máximas nos dias 20 de junho/2018 seguido de 22 de março/2018. Sua origem mais provável é a antrópica, considerando-se a boa correlação com o íon amônio apresentada na **Figura 99a**. Visto que com os demais componentes iônicos não houve correlações superiores a 0,15 ( $R^2$ ).

O  $\text{Ca}^{2+}$  apresentou concentração média muito próxima a de potássio, como pode ser visualizado na **Tabela 25** e pelo perfil diário comparativo de ambos, apresentado na **Figura 100**. A respeito de sua origem, de acordo com as análises de correlações realizadas entre todos os componentes catiônicos e aniônicos, a única correlação obtida foi com o Magnésio,  $R^2 > 0,72$ , as demais foram todas muito baixas. Esse resultado indicou a provável compatibilidade de fontes para os cátions cálcio e magnésio, que são notadamente de origem mineral, com combinação de fontes naturais, ressuspensão do solo e antrópica, pela aplicação de fertilizantes e manejo do solo.

**Figura 100** - Perfil diário comparativo cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  -  $\text{PM}_{10-2,5}$



**Figura 101** - Correlação das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{Mg}^{2+}$  -  $\text{PM}_{10-2,5}$



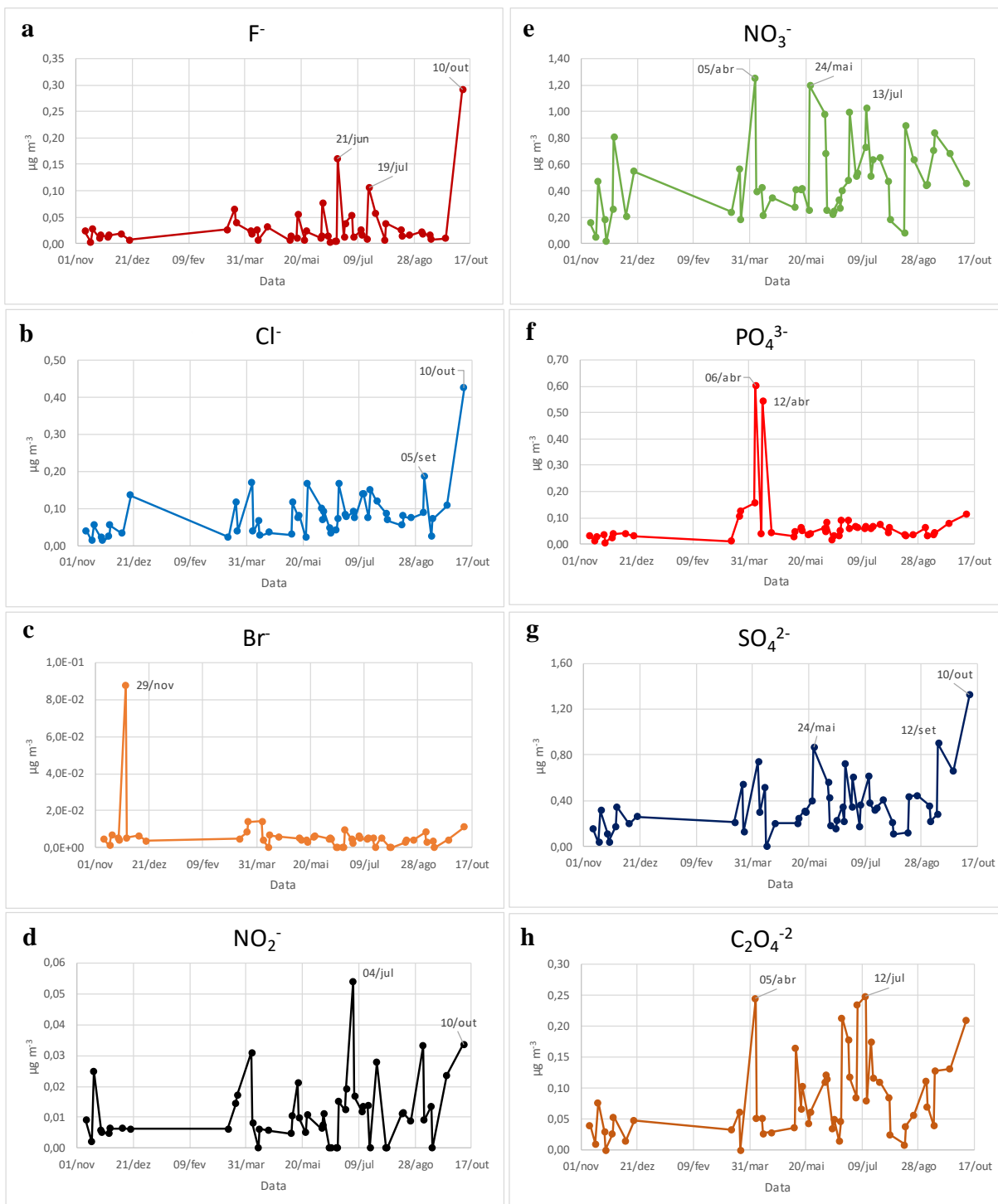
O cálcio foi o segundo cátion em escala de concentração na fração grosseira  $\text{PM}_{10-2,5}$ , com concentração variando de 0,01 a 0,89  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de 0,018  $\mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto que o magnésio foi o cátion com a menor concentração média, 0,04  $\mu\text{g m}^{-3}$ , concentração variando entre 0,036 a 0,13  $\mu\text{g m}^{-3}$ , considerando o LOD, valores apresentados na **Tabela 25**.

Partindo para análise dos ânions contidos na fração grosseira  $\text{PM}_{10-2,5}$ , pelo resumo estatístico apresentado na **Tabela 26**, verificou-se a partir da concentração média que os ânions estiveram presentes no aerossol de Araraquara, no período de acordo a seguinte ordem:  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^-$ .

Uma análise comparativa com a ordem de concentração dos ânions, observado para a 1ª campanha de Rio Preto, verifica-se a troca da primeira posição do sulfato pelo nitrato, além de oxalato com fosfato, sendo o oxalato o terceiro ânion em concentração média em Araraquara.



**Figura 102** - Perfil temporal dos ânions da fação  $PM_{10-2.5}$  de Araraquara: a)  $F^-$ , b)  $Cl^-$ , c)  $Br^-$ , d)  $NO_2^-$ , e)  $NO_3^-$ , f)  $PO_4^{3-}$ , g)  $SO_4^{2-}$  e h)  $C_2O_4^{2-}$



O cloreto tem seu perfil apresentado na **Figura 102b**, e apresentou máximas em 10/outubro/2018 e 05/setembro/2018, o qual sua concentração média foi  $0,083 \mu\text{g m}^{-3}$ , no intervalo de  $0,012-0,425 \mu\text{g m}^{-3}$ . Além da correlação apresentada com fluoreto, também apresentou com sulfato,  $R^2 > 0,54$ , seguido de oxalato com  $R^2 > 0,36$ , o que sugere *a priori* que



se trata de fonte mineral majoritariamente e a primeira pode ter havido contribuição de queima de biomassa.

O ânion fosfato apresentou-se em média uma concentração menor comparada a campanha de São José do Rio Preto, caindo da 3ª para a 5ª posição. Seu perfil está apresentado na **Figura 102f**, no qual verificou-se as duas máximas no mês de abril nos dias 06 e 12 de abril. Sua concentração média foi  $0,074 \mu\text{g m}^{-3}$  e variou do LOD a  $0,603 \mu\text{g m}^{-3}$ . A respeito da análise de correlações com demais componentes aniônicos este não apresentou correlação com nenhum dos outros ânions. Sua fonte normalmente tem relação com o emprego de fertilizantes fosfatados. Outras possíveis correlações serão investigadas e discutidas no item 3.2.4.5 Abordagem Quimiométrica para a fração Hidrossolúvel.

Passando agora para os elementos majoritários, nitrato, sulfato e oxalato, os quais apresentaram concentrações médias,  $0,481$ ,  $0,361$  e  $0,086 \mu\text{g m}^{-3}$ , conforme pode ser visualizado na **Tabela 26**. As concentrações de nitrato variaram de  $0,016$  a  $1,12 \mu\text{g m}^{-3}$ , sulfato  $0,037$  a  $1,33 \mu\text{g m}^{-3}$  e oxalato  $0,008$  a  $0,249 \mu\text{g m}^{-3}$ .

No que tange às correlações entre os componentes majoritários com os demais ânions, o nitrato apresentou uma correlação com  $\text{SO}_4^{2-}$  tendo  $R^2 > 0,41$ , sulfato com cloreto, como já citado, e oxalato teve seu melhor coeficiente de correlação com  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $R^2 = 0,375$ , seguido de cloreto, com  $R^2 = 0,362$ , conforme apresentado na **Tabela 27**. De maneira geral é possível afirmar que sulfato, nitrato e cloreto possuem uma correlação entre si, no que se refere a fontes emissoras, aparentemente trata-se de origem do manejo do solo, principalmente sulfato e nitrato (emprego de fertilizantes) e, cloreto da possível ressuspensão do solo. Estes resultados corroboraram com os resultados de caracterização morfo-estrutural MEV-FEG.

O oxalato apresentou baixa correlação com sulfato e cloreto,  $R^2$   $0,38$  e  $0,36$ , respectivamente. Este resultado permite sugerir que há uma contribuição primária biogênica na origem do oxalato (JIANG et al., 2011), semelhante ao observado na campanha de São José do Rio Preto.

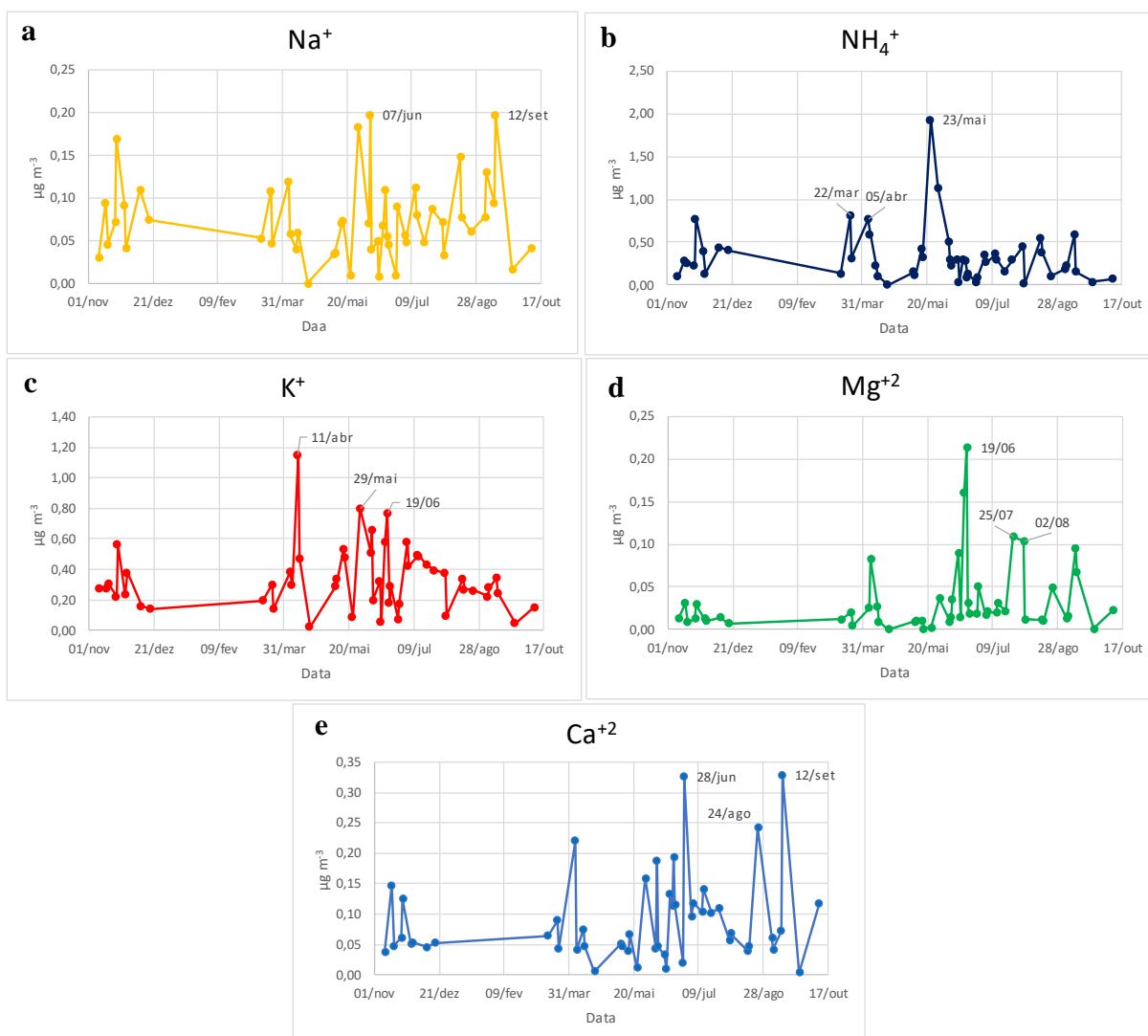
O oxalato também pode ser gerado pela queima de combustíveis fósseis e de biomassa, o que também é coerente com a região de Araraquara, visto as atividades predominantes, proximidade de rodovias etc., porém não houve correlação significativa com potássio, que indicaria a queima de biomassa, e nitrito para a queima de combustíveis. A existência de fontes secundárias de oxalato pode ser considerada, com possível agregação às partículas maiores, o que talvez explicaria sua presença em concentração significativa na fração grosseira (KERMINEN et al., 2000; YAO et al., 2002).

Foi avaliada a correlação dos três componentes majoritários com os gases  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  e  $\text{O}_3$  que poderiam correlacionar a uma possível contribuição de fontes secundárias, porém as melhores correlações obtidas foram da ordem de 0,15 ( $R^2$ ) para sulfato e  $\text{NO}_x$  e 0,14 para oxalato e  $\text{NO}_2$ , as quais não permitem elucidar essa origem. As análises de componentes principais serão apresentadas mais frente e poderão contribuir para esta discussão.

#### 4.2.4.3 Análise da Fração Fina - $\text{PM}_{2,5}$

A análise dos compostos catiônicos da fração fina, tem seus resultados apresentados na **Figura 103**, pelos perfis temporais dos cátions sódio, amônio, potássio, magnésio e cálcio. Perante uma análise geral dos perfis, verifica-se que os picos dos cátions, em sua maioria foram observados nos meses de julho a outubro de 2018, que engloba o inverno e início da primavera.

**Figura 103** - Perfil temporal dos cátions da fração  $\text{PM}_{2,5}$  de Araraquara: a)  $\text{Na}^+$ , b)  $\text{NH}_4^+$ , c)  $\text{K}^+$ , d)  $\text{Mg}^{2+}$  e e)  $\text{Ca}^{2+}$



Na **Tabela 28** está apresentado o resumo estatístico das concentrações dos cátions analisados na fração fina. A partir da concentração verifica-se que os cátions estavam presentes no aerossol, na seguinte ordem:  $K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ Mg^{2+}$ . Em relação a fração grosseira, fica claro a dominância dos cátions de origem majoritariamente antropogênica na fração fina,  $K^+$  e  $NH_4^+$ , o que também foi observado na campanha de Rio Preto, porém com dominância do amônio.

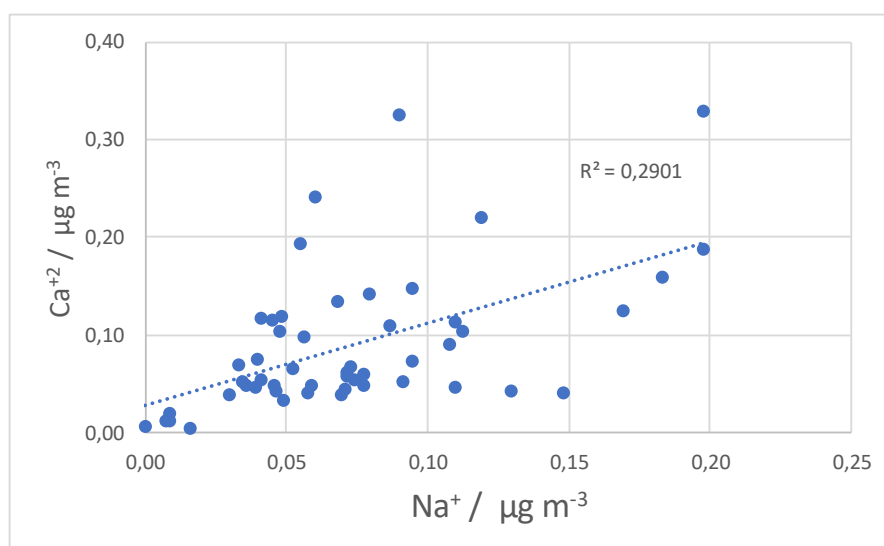
**Tabela 28** - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira –  $PM_{10-2,5}$  -  $\mu g m^{-3}$

	Na	$NH_4^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$
<b>C<sub>Média</sub></b>	0,0747	0,3292	0,3394	0,0332	0,0895
<b>SD</b>	0,0458	0,3238	0,2129	0,0418	0,0726
<b>CV %</b>	61,3%	98,4%	62,7%	125,8%	81,2%
<b>Máximo</b>	0,1978	1,9337	1,1513	0,2131	0,3282
<b>Mínimo</b>	0,0077	0,0026	0,0225	0,0008	0,0041

A análise individual dos cátions, iniciada pelo sódio, **Figura 103a**, verificou-se picos de concentração nos dias 07/junho e 12/setembro de 2018. A respeito de sua concentração a média foi de  $0,075 \mu g m^{-3}$ , variando do LOD a  $0,198 \mu g m^{-3}$ , conforme **Tabela 28**. No que tange sua fonte, o sódio tipicamente é atrelado a fontes minerais, naturais, e as vezes por influência humana, manejo solo, como já comentado.

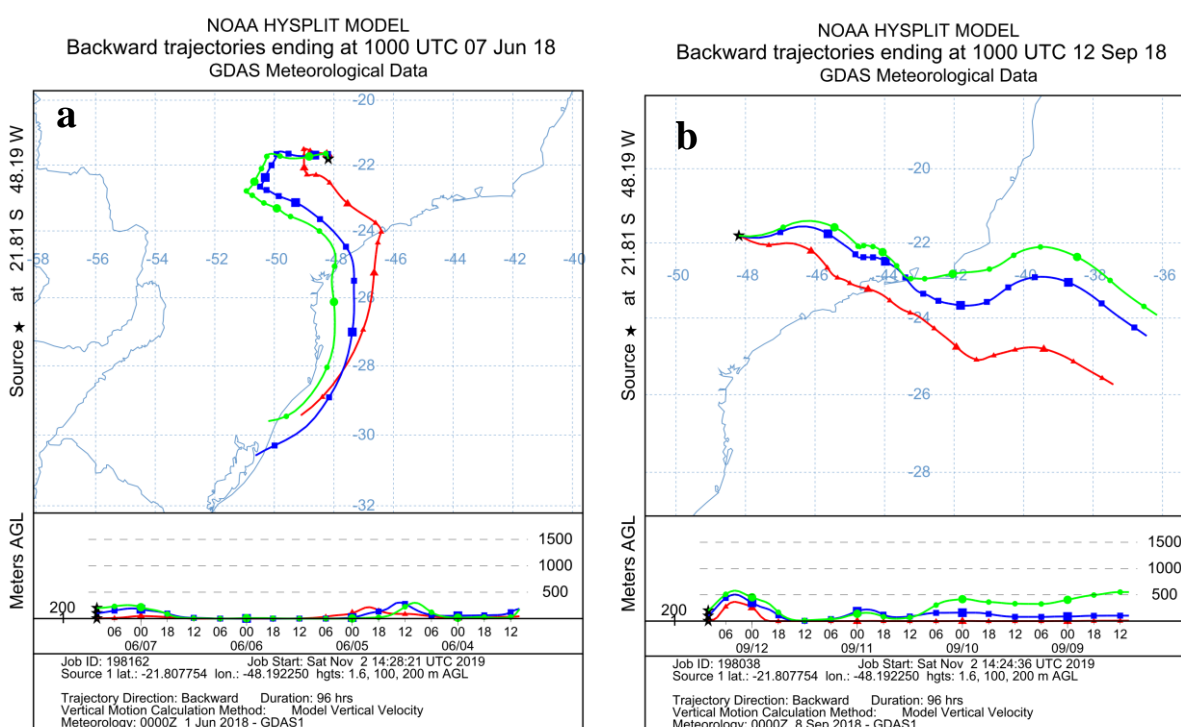
Ainda sobre o sódio, a única correlação obtida dentre todos os componentes da fração hidrossolúvel, mesmo assim fraca, foi com  $Ca^{2+}$ , conforme **Figura 104**, o que contribui para explicitar que pode tratar-se de fontes semelhantes.

**Figura 104** – Correlação das Concentração de  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$  – fração  $PM_{2,5}$



Nos dias de maiores concentrações de sódio, foram obtidas as trajetórias de massas de ar que chegaram no local de coleta (dias, 07/06 e 12/09/2018), conforme apresentado na **Figura 105**, o que permite verificar que nos dois dias, as massas de ar partiram ou passaram pelo oceano Atlântico, sendo uma provável explicação para os valores elevados de concentração de sódio e também para cálcio no dia 12/setembro/2018, maior valor no período, **Figura 103e**.

**Figura 105** - Trajetórias retrógradadas - modelo HYSPLIT, chegando ao local de amostragem. (a) 07/junho/2018; (b) 12/setembro/2018. Linhas vermelhas: 1,6 m; Azul: 100 m e Verde: 200 m.

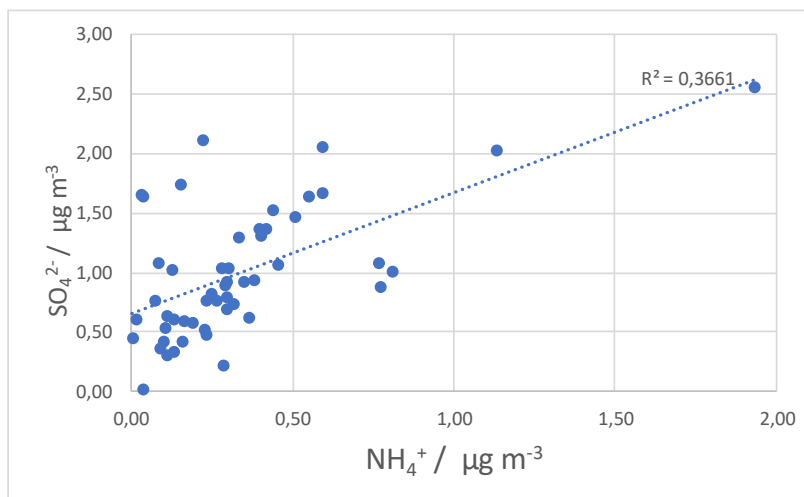


O íon amônio, perfil exibido na **Figura 103b**, apresentou pico de concentração em 23/maio de 2018, coincidentemente ao pico de contração de sulfato, cujo resultados serão apresentados mais a frente.

As análises de correlações para amônio só obtiveram valor satisfatório, com sulfato, mesmo assim baixa,  $R^2 = 0,37$ , **Figura 106**, o que indicou a provável relação entre os dois elementos. Esta relação pode ocorrer de duas formas, sendo a primeira delas pela participação no processo de neutralização do ácido sulfúrico, formado na atmosfera por vias secundárias (descrito pela equação 17), como já discutido na campanha de São José do Rio Preto (SOUZA et al., 2017). E a outra fonte que não pode ser negligenciada, seria o uso de fertilizante de sulfato de amônio na agricultura, atividade econômica comum na região de Araraquara. Esse

fertilizante é normalmente utilizado para reposição de nitrogênio e enxofre nos solos cultivados, em diversas culturas, dentre elas cana de açúcar, milho etc. (FRANCO et al., 2008; LANGE et al., 2010). A outra fonte comum para amônio está na pecuária, pela digestão dos ruminantes.

**Figura 106** - Correlação das Concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  – fração  $\text{PM}_{2,5}$



O elemento potássio, foi o segundo em concentração média,  $0,34 \mu\text{g m}^{-3}$ , com concentração no intervalo de  $0,022$ - $1,151 \mu\text{g m}^{-3}$ . Foram observados picos de concentração nos dias 11/abril, 29/maio e 19/junho. Pelos dados avaliados na plataforma do INPE, Banco de dados de Queimadas (INPE, 2019), não foi possível correlacionar os focos de incêndios neste período no município de Araraquara. Porém é provável, que haja contribuição de queima de biomassa para a presença de potássio no material particulado da cidade, conforme discutido anteriormente nos resultados de MEV-FEG-EDS. Um estudo mais detalhado seria necessário realizar para poder associar os focos de incêndio registrados, considerando as trajetórias de massas de ar que trouxeram poluentes para a cidade de Araraquara.

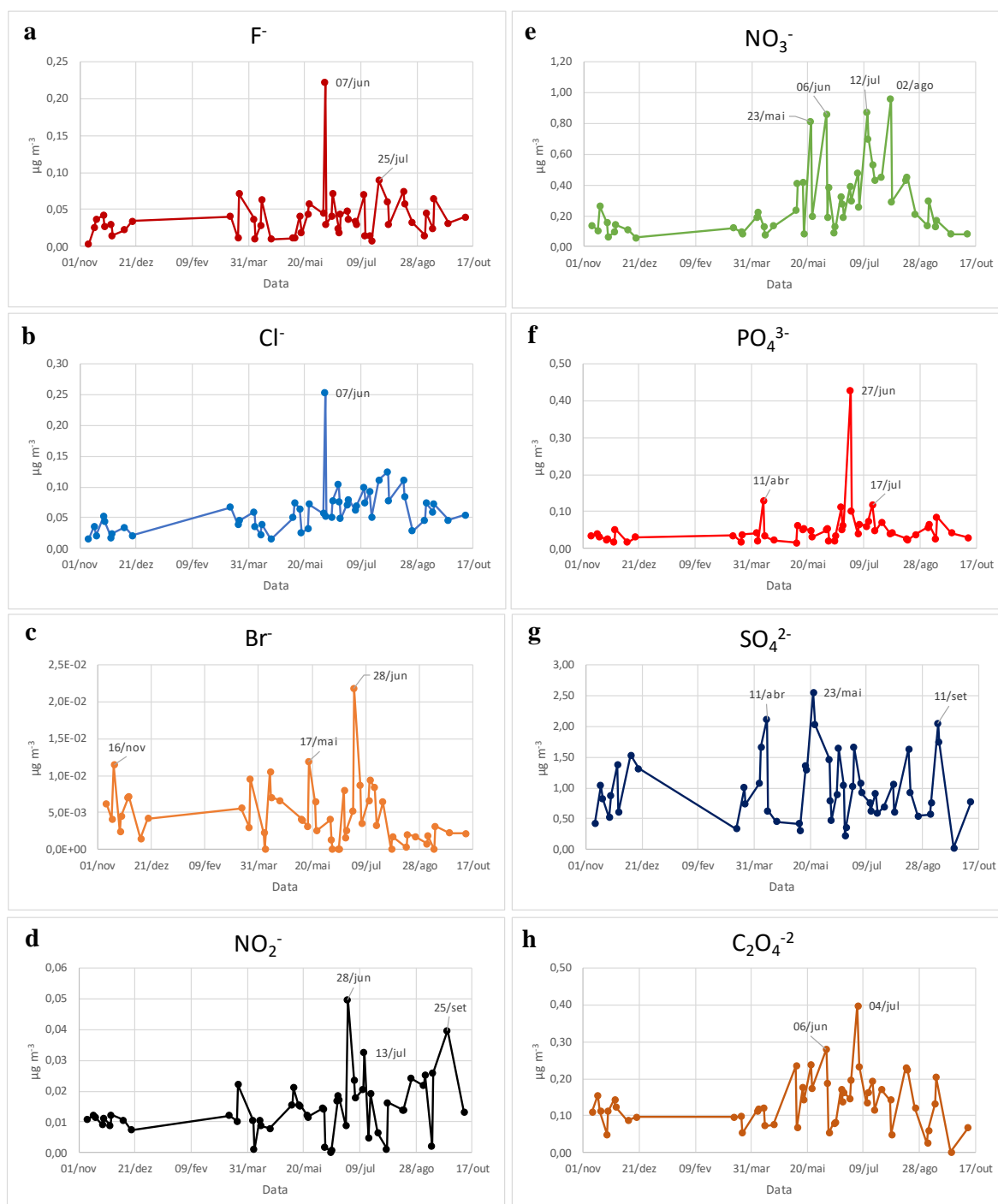
O potássio, além da provável fonte antrópica (queimadas), esteve presente no material particulado fruto de origem natural, mineral, como foi observado nos resultados de MEV-FEG-EDS, especificamente na **Figura 90**, cuja estruturas apresentadas remetem a cristais de sulfato de potássio.

Os cátions magnésio e cálcio, estão com seus perfis apresentados nas **Figuras 103d-e**, respectivamente. Os picos de concentrações não foram coincidentes e não apresentaram correlações de suas concentrações. O cálcio apresentou correlação apenas com sódio, como já apresentado (**Figura 104**). Ambos são de origem mineral, podendo ser local, ou de longa distância, como citado para o dia 12/setembro, provável contribuição marinha, para o pico de

cálcio, além de fontes antrópicas, por exemplo pelo manejo do solo, uso de calcário para correção do pH do solo, na agricultura, muito empregado na cultura de cana de açúcar.

Os resultados das análises dos ânions da fração fina estão apresentados na **Figura 107**, por meio de perfis temporais individuais. Um resumo estatístico dos componentes aniônico está apresentado na **Tabela 29**.

**Figura 107** - Perfil temporal dos ânions da fração PM<sub>2,5</sub> de Araraquara: a) F<sup>-</sup>, b) Cl<sup>-</sup>, c) Br<sup>-</sup>, d) NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, e) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, f) PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, g) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e h) C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>



**Tabela 29** - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração fina – PM<sub>2,5</sub> - µg m<sup>-3</sup>

	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Média</b>	0,0392	0,0610	0,0144	0,0051	0,2827	0,0540	0,9873	0,1356
<b>SD</b>	0,0329	0,0381	0,0094	0,0039	0,2271	0,0594	0,5475	0,0715
<b>CV</b>	83,82%	62,46%	65,76%	76,26%	80,34%	109,94%	55,45%	52,69%
<b>Máximo</b>	0,2217	0,2524	0,0498	0,0217	0,9590	0,4270	2,5540	0,3970
<b>Mínimo</b>	0,0032	0,0153	0,0002*	0,0003*	0,0591	0,0154	0,0230	0,0008*

\* Abaixo do LOD

A partir da análise das concentrações médias dos ânions apresentadas na **Tabela 29**, verificou-se que estes estiveram presentes no aerossol de Araraquara, na seguinte ordem: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup> > C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup> > PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > F<sup>-</sup> > NO<sub>2</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>. Uma análise comparativa com a fração grosseira, única diferença observada neste quesito foi a inversão de posição do sulfato e nitrato, já com a mesma fração (PM<sub>2,5</sub>) na campanha de Rio Preto, o sulfato também apresentou a maior média, porém o fosfato foi o segundo, nitrato em terceiro e oxalato em quarto.

Foram analisadas as correlações dos ânions, entre si, e com os gases precursores de aerossóis secundários, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, obtidos da estação da CETESB local. Os resultados estão apresentados na **Tabela 30**. As correlações dos ânions com os cátions também foram realizadas, porém somente obteve-se correlação entre sulfato e amônio, como já discutido e oxalato com cálcio, contudo muito fraca.

**Tabela 30** – Análise de correlação dos ânions entre si e gases NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>, fração PM<sub>2,5</sub>

R <sup>2</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>F<sup>-</sup></b>	-	<b>0,608</b>	0,010	0	0,086	0	0,011	0,026
<b>Cl<sup>-</sup></b>		-	0,028	0,004	0,121	0,022	0,001	0,068
<b>Br<sup>-</sup></b>			-	<b>0,203</b>	0,003	0,058	0,011	0,055
<b>NO<sub>2</sub><sup>-</sup></b>				-	0,005	0,009	0,035	0,011
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>					-	0,027	0,016	<b>0,221</b>
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>						-	0,005	0,012
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>							-	0,148
<b>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>								-
<b>NO<sub>x</sub></b>	0	0,033	0,071	0,043	<b>0,237</b>	0,056	0,002	<b>0,393</b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	0,001	0,065	0,097	0,122	0,162	0,116	0,002	<b>0,406</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	0	0,032	0,007	0	0,011	0	<b>0,199</b>	0,003

\* Negrito para R<sup>2</sup> ≥ 0,20

Partindo da avaliação do componentes maioritário, o sulfato, com concentração média de 0,98 µg m<sup>-3</sup> e máxima de 2,55 µg m<sup>-3</sup> (**Tabela 29**), registrada no dia 23 de maio de 2018, 2<sup>a</sup>

e 3ª máxima aconteceram nos dias 11 de abril e 11 de setembro de 2018, respectivamente, como pode ser observado na **Figura 107g**.

No que diz respeito às fontes de aerossóis de sulfato, estas podem estar atreladas a pelo menos duas contribuições:

- 1) uma delas, a aerossóis secundários, por meio da reação do gás precursor  $\text{SO}_2$ , oriundo do transporte veicular, combustão industrial, entre outros, pelas possíveis vias de formação apresentados nas **Equações 11 a 17**, na campanha de São do Rio Preto. Esta fonte pode ser evidenciada pela correlação, mesmo que baixa, obtida com o gás Ozônio  $R^2 = 0,20$ , **Tabela 30**, já que é participante na **equação 14**, predominante no período noturno e também a correlação com o cátion amônio, Figura 106,  $R^2 = 0,36$ , o qual participa na reação de neutralização em fase aquosa do ácido formado, **equação 17**.
- 2) Outra provável, está no manejo do solo pelas atividades da agricultura, mais especificamente a aplicação de fertilizantes sulfatados, como o  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (FRANCO et al., 2008; LANGE et al., 2010), conforme já discutido anteriormente na análise do cátion amônio, o que corroborou com os resultados de MEV-FEG-EDS.

O  $\text{NO}_3^-$  apresentou concentração média cerca de  $3 \times$  menor que o sulfato,  $0,28 \mu\text{g m}^{-3}$ , com máxima de  $0,96 \mu\text{g m}^{-3}$  registrada em 02/agosto/2018, em acordo ao perfil apresentado na **Figura 107e** e aos dados da **Tabela 29**. As correlações do nitrato com os demais componentes, **Tabela 30**, demonstrou apenas baixas correlação com oxalato  $R^2 = 0,22$  e com os gases  $\text{NO}_x$ , com  $R^2 = 0,24$ . Estes resultados, indicam a contribuição de nitrato via formação secundária na atmosfera, a considerar a participação de gases  $\text{NO}_x$ , conforme proposta apresentada nas **equações 04 a 10** (SEINFELD e PANDIS, 2006; ALLEN et al., 2015). A correlação com oxalato pode indicar reações com precursores semelhantes, porém por outros caminhos de reações (JIANG et al., 2011).

O terceiro ânion, o oxalato, apresentou concentração de  $0,14 \mu\text{g m}^{-3}$ , cerca de 1/7 do maior componente, porém superior a concentração média da fração fina de São José do Rio Preto, o que o fez ficar na terceira posição. Pelo perfil apresentado na **Figura 107 h**, verificou-se que a máxima foi registrada em 04/julho/2018, com concentração de  $0,40 \mu\text{g m}^{-3}$ , **Tabela 29**, valor próximo ao observado por de JIANG et al., 2011,  $0,07 - 0,41 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Os resultados de correlação para o oxalato, apresentados na **Tabela 30**, indicaram correlação satisfatória com o gás  $\text{NO}_2$ ,  $R^2 > 0,40$ , com  $\text{NO}_x$   $R^2 > 0,39$  e também com nitrato, mais fraca,  $R^2 > 0,22$ . Esses resultados, indicam contribuição de formação secundária para oxalato na fração fina no aerossol de Araraquara, conforme discussão semelhante realizada para os resultados da primeira campanha (YAMASOE et al., 2000; YAO et al., 2004; FALKOVICH



et al., 2005; HUANG et al., 2006, JIANG et al., 2011). A pequena correlação observada com a  $\text{Ca}^{2+}$ , que por sua vez está atrelado a fontes crostais pode indicar uma segunda contribuição de fonte para o oxalato, por meio da produção biogênica.

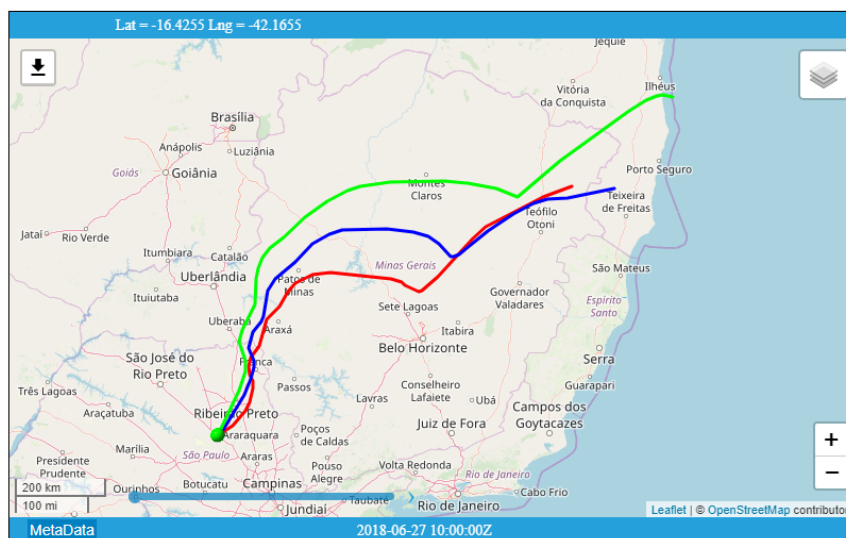
Passando para os componentes minoritários aniônicos, o cloreto apresentou concentração máxima em 07 de junho de 2018,  $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$ , e provavelmente tem contribuição de fontes de longa distância e oceânica, uma vez que neste dia, as correntes que chegaram em Araraquara partiram do oceano Atlântico, conforme apresentado anteriormente na **Figura 105a**, que promoveu pico de concentração do íon sódio, o qual por sua vez apresenta uma correlação com o cloreto de  $R^2 = 0,18$ . Além das contribuições de longa distância o cloreto presente na fração fina deve ser originário de fontes minerais, considerando a boa correlação obtida com o fluoreto,  $R^2 = 0,61$ . **Tabela 30**.

A boa correlação de cloreto e fluoreto, além de indicar fontes minerais locais, podem indicar a similaridade de fonte de longa distância com contribuição marinha, a considerar que ambos apresentaram pico de concentração no dia 07/junho, que recebeu massas de ar do oceano Atlântico. O cloreto apresenta a maior concentração dos componentes iônicos na água do mar, representam cerca de 55%, enquanto o fluoreto é o último, com 0,004% (RODRIGUES et al., 2015).

O ânion fosfato foi o quinto em concentração, na fração fina, bastante distinto da campanha de São José do Rio Preto, o qual ocupou a 2º posição. Sua concentração média foi de  $0,054 \mu\text{g m}^{-3}$ , com concentração máxima registrada em 27 de junho de 2018. Sua fonte prioritária provavelmente é da agricultura, principalmente fertilizantes.

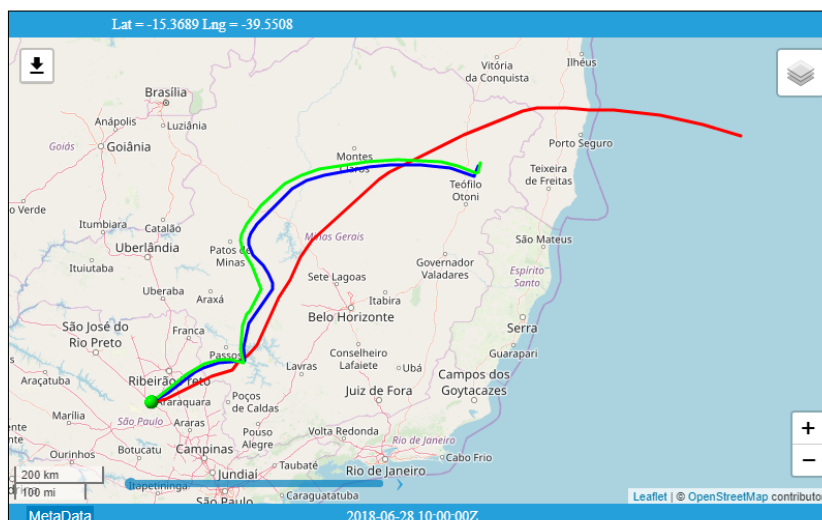
Um fato que pode evidenciar essa provável fonte para o fosfato, são as massas de ar que chegaram no ponto de coleta no dia 27/junho, conforme apresentado na **Figura 108**. A análise das trajetórias indicou que as fontes de longa distância são predominantemente continentais, provavelmente de atividades agroindustriais, a contar que estas passaram pela região central do estado de Minas Geral (Patos de Minas) e pela região de Ribeirão Preto, importante polo canavieiro.

**Figura 108** – Retro trajetórias de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 27 de junho de 2018 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.



Os ânions nitrito e brometo, foram os ânions de menor concentração, na fração fina e na fração grosseira desta campanha e na 1ª em S. J. do Rio Preto, porém na campanha de Araraquara a concentração média de ambos se apresentou maior que de Rio Preto. Isso pode ser explicado de maneira geral para o nitrito pela proximidade do amostrador com a rodovia Washington Luiz, sendo veículos automotores uma das potenciais fontes de nitrito (KESSLER e PLATT, 1984; PITTS et al., 1984; WANG et al., 2007), já para brometo poderia ser explicada pela frequente incidência de massas de ar que partiram do oceano Atlântico, como pode ser visto no dia de concentração máxima 28/junho, pelo perfil apresentado na **Figura 107c** e trajetórias de massas de ar na **Figura 109**.

**Figura 109** - Trajetórias retrógradadas de massas de ar obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA. Data 28 de junho de 2018 - Linha vermelha: 1,6 m; Linha azul: 100 m.



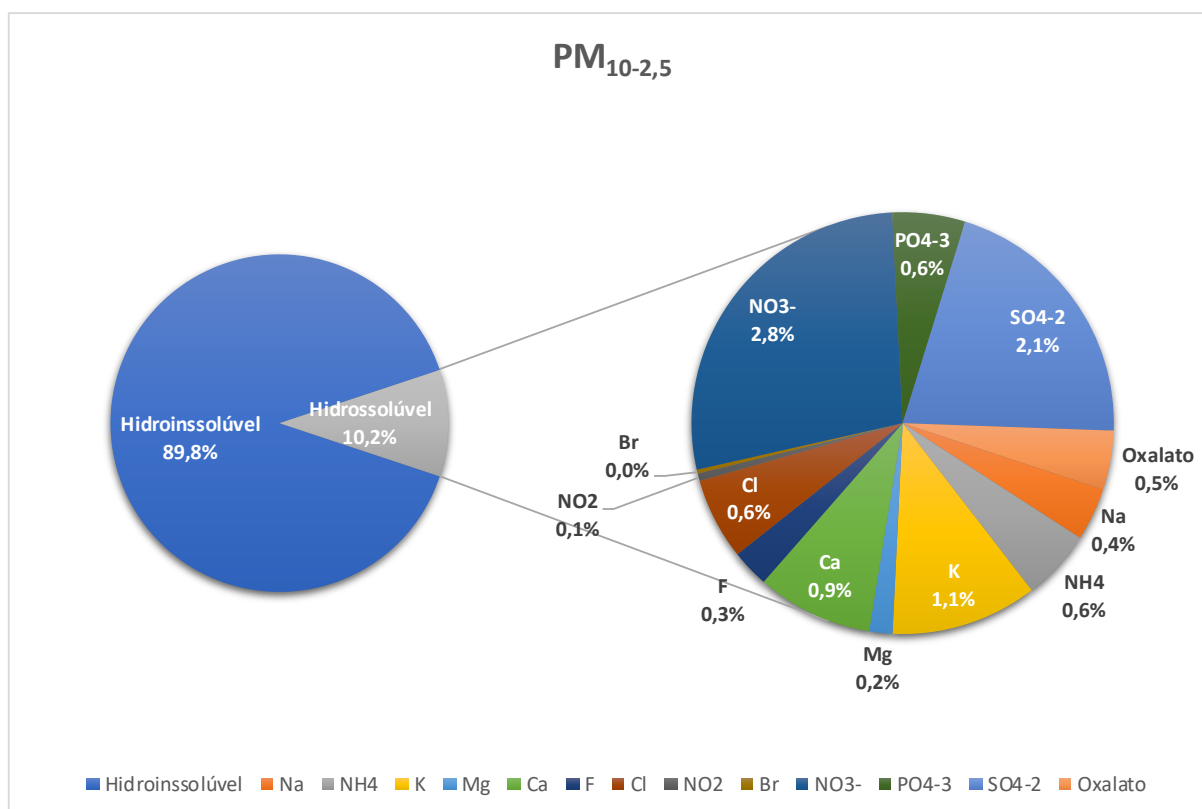
Uma análise geral dos resultados obtidos para a fração hidrossolúvel na fração fina de Araraquara em relação a campanha de São José do Rio Preto, foi a maior contribuição de aerossóis por vias secundárias, a considerar as correlações, obtidas para sulfato, nitrato e oxalato e também uma frequência maior de elementos de origem marinha, a considerar também a menor distância do litoral.

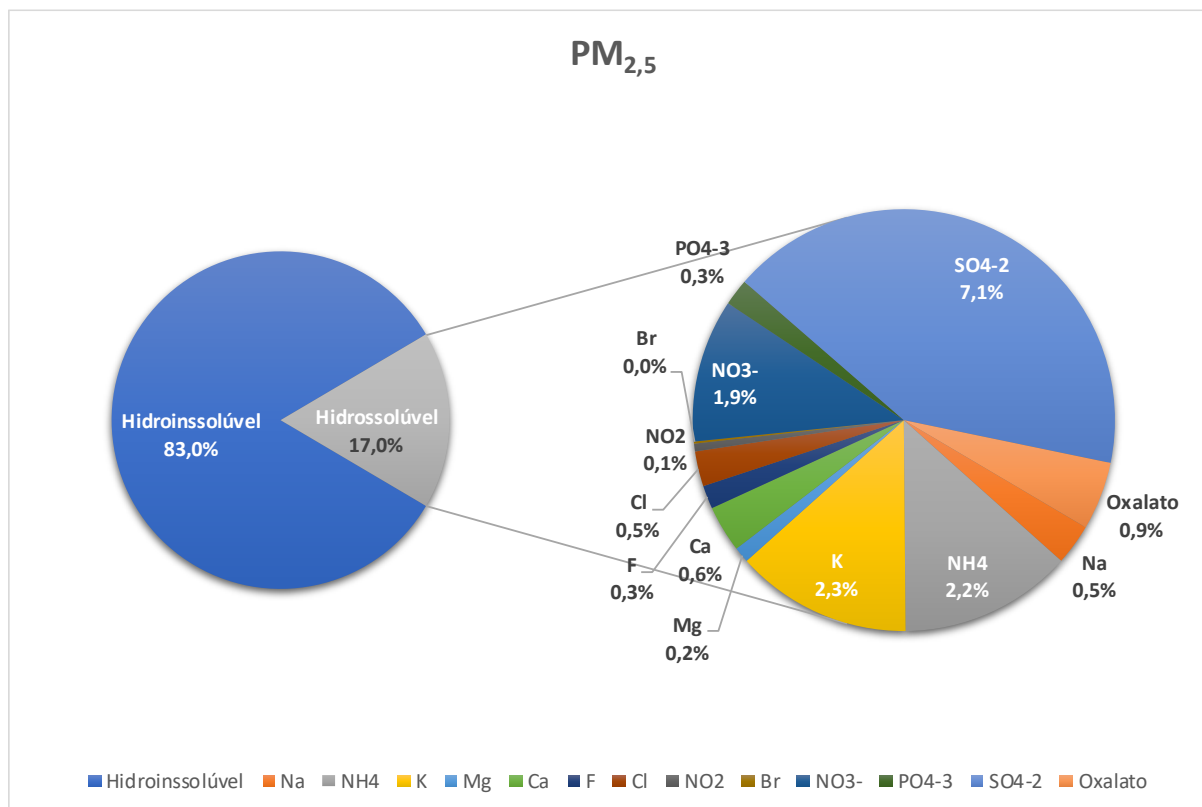
#### 4.2.4.4 Sumário dos resultados da fração hidrossolúvel

As distribuições das concentrações médias dos componentes da fração hidrossolúvel, para as frações grosseira ( $PM_{10-2,5}$ ) e fina ( $PM_{2,5}$ ), da campanha de Araraquara, são apresentados nos gráficos de pizza, nas **Figuras 110 e 111**, respectivamente.

Mediante a análise dos gráficos da fração grosseira,  $PM_{10-2,5}$ , **Figura 110**, verificou-se que a fração hidrossolúvel representou 10,2% da massa total, enquanto na fração fina 17,0%, **Figura 111**. Os valores da fração hidrossolúvel foram diferentes dos observados na campanha de São José do Rio Preto, sendo que para a fração  $PM_{10-2,5}$ , Araraquara apresentou maior valor, pois Rio Preto foi de 8%, entretanto na fração fina foi observado contrário, Araraquara foi menor e Rio Preto foi aproximadamente 21%.

**Figura 110** - Composição média da fração grosseira  $PM_{10-2,5}$  – componentes da fração hidrossolúvel



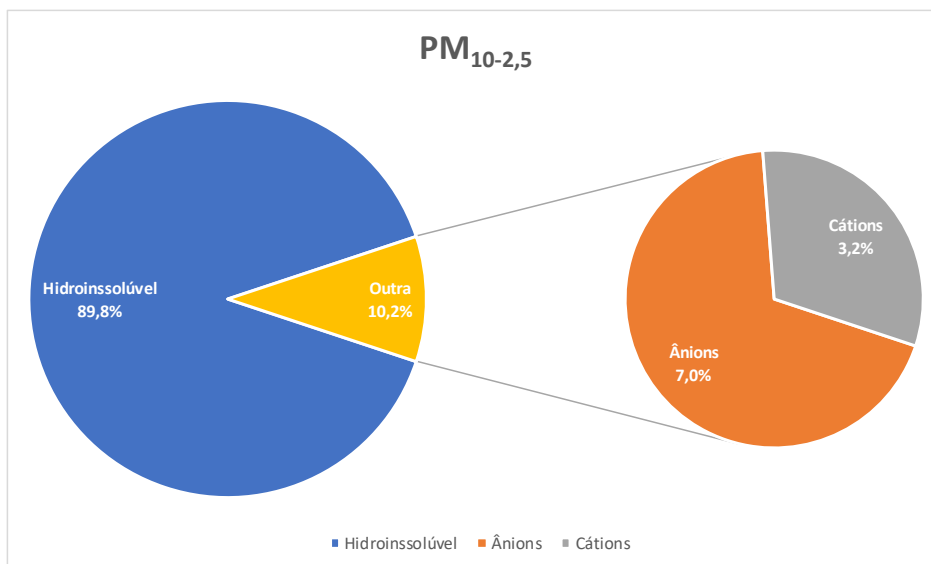
**Figura 111** - Composição média da fração fina  $PM_{2,5}$  – componentes da fração hidrossolúvel

Estudo semelhante realizado também na cidade de Araraquara, SP (GONÇALVES, et al., 2017), indicou que a fração hidrossolúvel compôs em média, 12 e 7,7% das frações  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$ , respectivamente. O valor médio obtido para fração grosseira ( $PM_{10-2,5}$ ) foi próximo ao observado neste estudo (**Figura 110**), enquanto a média da fração grosseira mais que dobrou neste estudo. A variação da porcentagem da fração hidrossolúvel para as frações fina e grosseira, segundo o estudo, foram de 3,4 a 26% do total em massa para a  $PM_{2,5}$  (fração fina) e 1,8 a 15% para a  $PM_{10-2,5}$ , enquanto que o observado no presente estudo, foi de 1,8 a 38,9% para a  $PM_{2,5}$  e 1,0 a 30,2 % para a fração  $PM_{10-2,5}$ . Estes resultados são compatíveis, apesar da variação observada, pois se tratou de pontos de coletas diferentes e períodos diferentes, o que demonstra a sazonalidade da composição do material particulado atmosférico.

Avaliando os componentes aniônicos individualmente, verifica-se na fração grosseira uma melhor homogeneidade na distribuição das porcentagens entre cátions e ânions (**Figura 110**), principalmente quando comparado a campanha de S. José do Rio Preto, **Figura 58**. Na campanha de Araraquara os cátions representaram 3,2 % da massa total de aerossol (31,4% da fração hidrossolúvel e os ânions 7% da massa total e (68,6% da hidrossolúvel), conforme apresentado na **Figura 112**, o que é bastante distinto do observado para Rio Preto, a

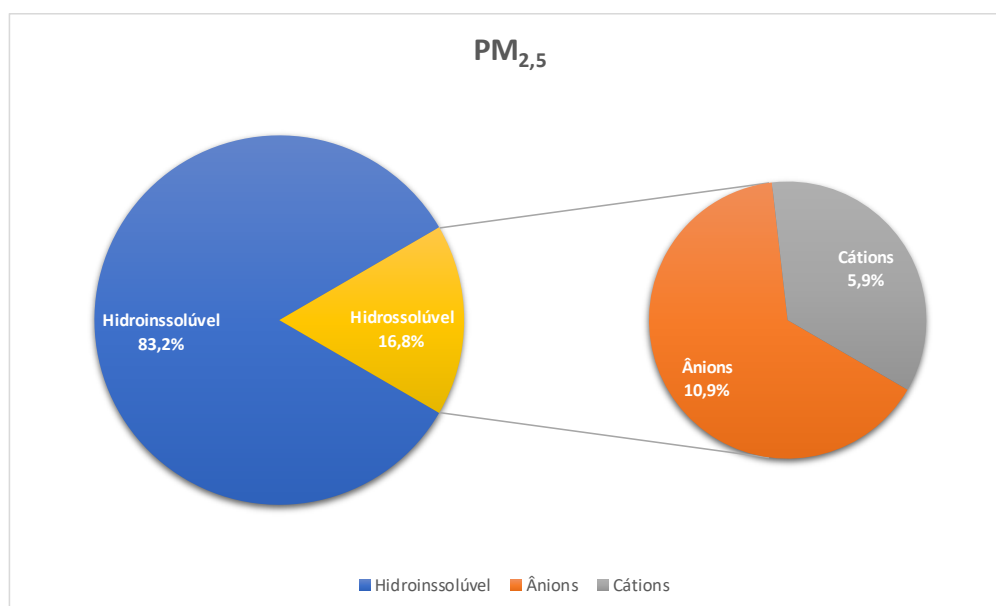
qual os cátions apresentaram 0,5% da fração hidrossolúvel (0,04% no total) e ânions 99,5% (8,1 % do total).

**Figura 112** - Distribuição média da fração grosseira  $PM_{10-2,5}$  – cátions e ânions



Para a fração fina o comportamento foi semelhante a fração grosseira, verificou-se a partir da **Figura 113**, que os cátions representaram 5,9% da massa total (35,1 % da fração hidrossolúvel) e ânions 10,9% do total e (64,9% dos hidrossolúveis), valores também bastante distintos de Rio Preto, **Figura 61**, a qual os cátions apresentaram 0,14 % do total e ânions 20,6%.

**Figura 113** - Distribuição média da fração fina  $PM_{2,5}$  – cátions e ânions



Essa diferença observada entre a composição média de cátions e ânions das 2 campanhas realizadas, se dá principalmente pela dominância do ânion sulfato no aerossol de São José do Rio Preto, uma vez que em Araraquara representou em média 2,1 e 7,1% da massa total, para as frações grosseira e fina, respectivamente, em Rio Preto, foi 2,8 e 13,6%. Em termos de porcentagem na fração hidrossolúvel em Araraquara, o sulfato representou 20,6 % e 41,8% das frações grosseira e fina, em Rio Preto, os respectivos valores foram: 34,7% e 65,5%.

Avaliando os cátions majoritários nos gráficos de composição média, frações grosseira e fina, **Figura 110** e **111**, respectivamente. Verificou-se na fração grosseira a dominância de potássio e cálcio, 1,1% e 0,9%, da massa total respectivamente, resultado que corroborou com as partículas observados nas imagens MEV-FEG, com predominância de fontes minerais. Na fração fina verificou-se a dominância de potássio e amônio, com 2,3% e 2,2% da massa total, o que indica a maior contribuição de fontes antrópicas, queima de biomassa para potássio e atividades pecuária para o amônio.

#### 4.2.4.5 Abordagem Quimiométrica para a Fração Hidrossolúvel

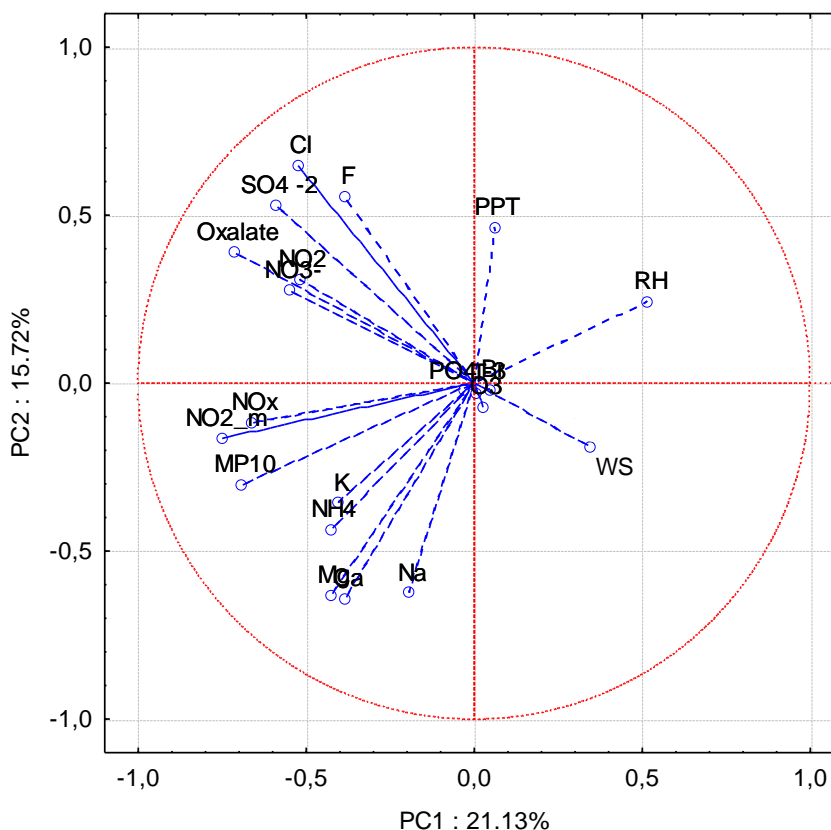
A análise da **Figura 114**, fração grosseira,  $PM_{10-2,5}$  permitiu verificar que houve uma dissimilaridade com os principais parâmetros meteorológicos: precipitação (PPT), umidade relativa (UR), velocidade do vento (WS), temperatura (T), sendo visualizados distribuídos entre o 1° e 4° quadrante. Os componentes gasosos de menor correlação com os componentes da fração hidrossolúvel foi o ozônio ( $O_3$ ), presente no 4° quadrante, os demais,  $NO_x$  e  $NO_2$  apresentaram alguma correlação. Cabe ressaltar que não foram considerados os parâmetros de radiação ultravioleta e radiação solar global, pois a estação da CESTESB de Araraquara não possui o monitoramento desses parâmetros.

Já era esperado, observado e discutido para os dados de WD-XRF e análise gravimétrica, a baixa correlação entre o índice de precipitação, umidade relativa e velocidade dos ventos com os componentes e a massa total de partículas  $PM_{10}$  era esperado, já sendo observado e discutido para os dados de WD-XRF e análise gravimétrica.

No 2° e 3° quadrantes da **Figura 114**, foi observado as correlações entre os componentes iônicos, da fração grosseira. Iniciando-se pelo 2° quadrante, verificou-se a boa correlação entre F e Cl, ângulo agudo (CRUZ et al., 2019), o que corroborou com a correlação 2D obtida (**Tabela 27**). Foi observado boa correlação entre os  $NO_3^-$ ,  $NO_2$  e oxalato o que pode indicar a similaridade de suas fontes emissoras e ainda a indicação de formação secundária de nitrato e oxalato com participação de  $NO_2$ , fato que pode ser evidenciado pela boa correlação destes com

o  $\text{SO}_4^{2-}$  (JIANG et al., 2011). Esta correlação contribuiu com os resultados obtidos pela análise da correlação 2D entre esses componentes.

**Figura 114** - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos e concentração de gases precursores -fração grosseira  $\text{PM}_{10-2,5}$



A análise do 3º quadrante da **Figura 114**, verificou-se a presença essencialmente dos cátions, com exceção dos ânions  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  e do gás  $\text{NO}_x$ . Nitrito e  $\text{NO}_x$  apresentaram boa correlação, indicando a provável origem do nitrito no material particulado grosso por via secundárias, uma vez que o nitrito não obteve correlação 2D com nenhum componente iônico. O  $\text{PO}_4^{3-}$  que se apresentou no 3º quadrante, porém com peso pequeno, evidenciou a ausência de correlação 2D também.

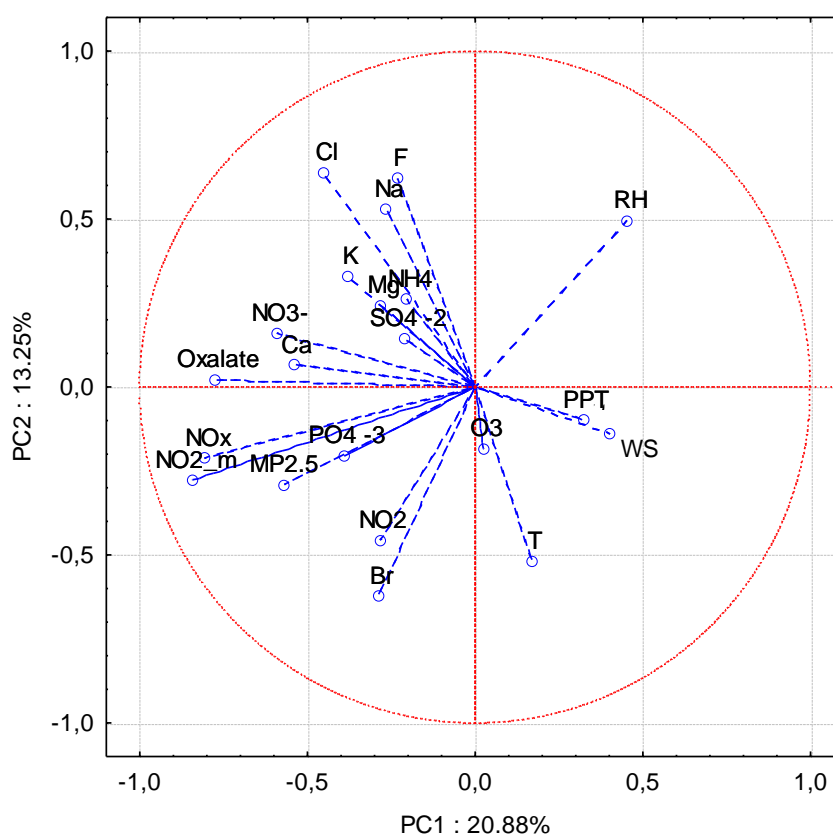
Os cátions presentes no 3º quadrante (**Figura 114**) confirmaram as interrelações entre si, uma vez que é observado ótimas correlações entre  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , conforme discutido anteriormente na correlação 2D, apresentadas nas **Figuras 99** e **101**. O cátion sódio, apresenta correlação com os componentes, porém não explicita com nenhum deles.

Cabe ressaltar que a concentração mássica se apresentou no 3º quadrante, provavelmente pela inclusão dos gases na correlação, dessa forma implicando num ajuste de

pesos (CRUZ et al., 2019) seria correto avaliar a correlação por meio da somatória do 2º e 3º quadrantes, uma vez que estão concentrados todos os componentes iônicos.

Na **Figura 115** está apresentado o gráfico PCA com os resultados de correlação, pela 1ª e 2ª componentes principais, daqueles componentes iônicos quantificados na fração fina ( $PM_{2,5}$ ), juntamente com parâmetros meteorológicos, utilizando-se mesma abordagem para a fração grosseira.

**Figura 115** - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos e concentração de gases precursores -fração grosseira  $PM_{10-2,5}$



Os parâmetros meteorológicos e o gás  $O_3$  foram igualmente a fração grosseira, observados no 1º e 4º quadrantes, **Figura 115**, verificando sua dissimilaridade com os demais componentes, com destaque para a concentração mássica, expressa como  $PM_{2,5}$ , presente no 3º quadrante, como esperado.

Partindo pela análise do 2º quadrante, **Figura 115**, destaca-se a correlação:

- 1) entre sulfato e amônio, como observado pela correlação 2D (**Figura 106**), oriunda provavelmente da combinação do emprego de fertilizante e sulfato de amônio, e a



interrelação nas reações ácido base na atmosfera, também pela formação de aerossóis secundários;

- 2) Sulfato e potássio, o que corrobora com os resultados obtidos de MEV-FEG-EDS, os quais foram visualizados cristais de composição provável de sulfato de potássio;
- 3) Entre potássio e magnésio, o que pode indicar a combinação de fonte mineral para estes, conforme relatado nos resultados de MEV-FEG-EDS, especificamente na **Figura 90**;
- 4) Entre fluoreto, sódio e cloreto, que podem ter origem mineral local e oceânica, conforme foi discutido anteriormente, de acordo com as trajetórias de massa de ar. Cloreto e fluoreto já apresentaram boa correlação 2D,  $R^2 = 0,61$  (**Tabela 30**);
- 5) Nitrato e cálcio podendo indicar o predomínio de fontes, minerais, atreladas ao solo, principalmente pelo seu manejo, visto que as correlações com gases com precursores foram baixas, sendo pequena as evidências de formação por vias secundárias.
- 6) Oxalato e cálcio, corroborando para a sugestão de contribuição de fonte crostais, via produção biogênica, combinada a formação secundária que obteve boas evidências.

O 3º quadrante, da **Figura 115** apresentou os demais componentes, sendo que visualizados a boa correlação entre o gás  $\text{NO}_x$  e  $\text{NO}_2^-$ , não observada pela análise 2D, que pode dar sustentação a formação por vias secundárias, provavelmente oriundo de emissão veicular, a considerar a proximidade da rodovia SP-310.

Foi observado correlações contraditórias entre a massa de partícula fina e  $\text{PO}_4^{3-}$  e o gás  $\text{NO}_2$  e  $\text{Br}^-$ . O primeiro é contraditório pois o fosfato foi 5º componente em concentração, porém poderia ser explicado pela distribuição dos pesos, visto o número elevado de componente, pode implicar neste tipo de observação (SOLEIMANI et al., 2018, CRUZ et al., 2019).

A correlação observada entre brometo e o dióxido de nitrogênio (3º quadrante, Figura 115), poderia ser explicada, pelo seguinte cenário: sua baixa concentração observada para a maioria dos dias, deve sugerir que suas fontes principais não são de nível local e provavelmente de longa distância (marinha), as quais transportados por massas de ar, passam por regiões poluídas, como Baixada Santista, grande São Paulo entre outras, com concentração apreciável do gás  $\text{NO}_2$ .

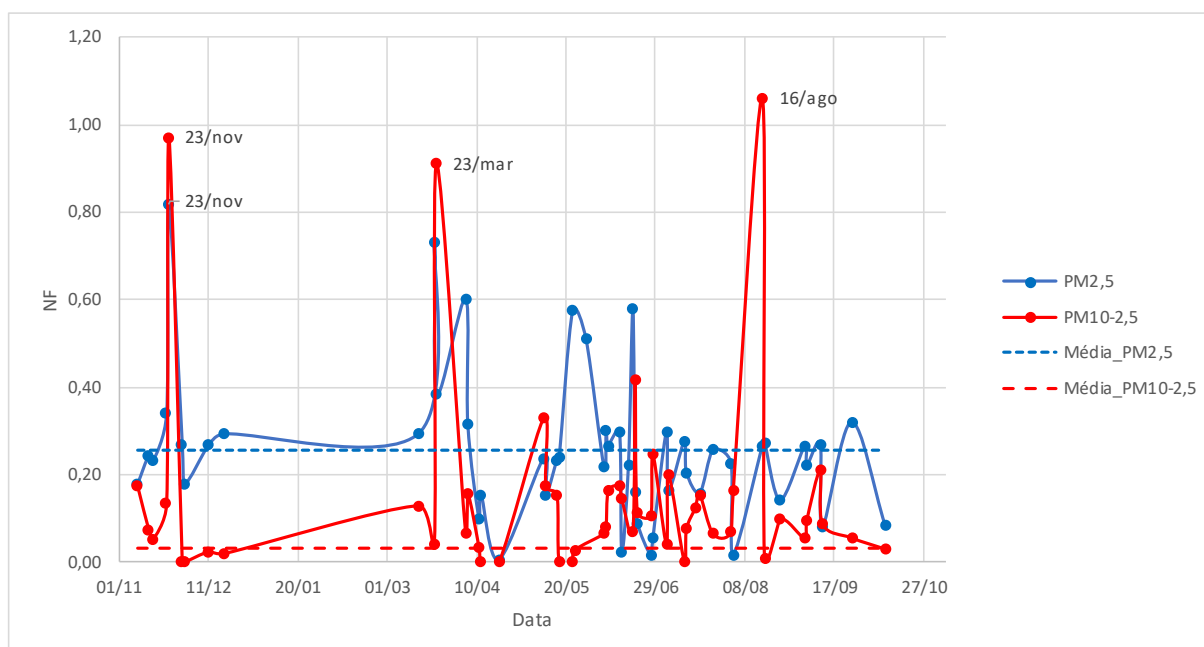
#### 4.2.4.6 Estimativa da acidez do aerossol

A partir dos resultados apresentados dos componentes iônicos da fração hidrossolúvel do aerossol foi realizada a estimativa da acidez do aerossol coletado por meio do cálculo de um fator de neutralização (NF), conforme abordagem detalhada na 1ª campanha, item 3.1.4.6, **equação 19** (PATHAK, et al., 2004; YAO, et al., 2006; KUNIYAL et al., 2015).

Os resultados do fator de neutralização calculado para todos os dias de coleta para a campanha de Araraquara estão apresentados na **Figura 116**. Pela análise conjunta da **Tabela 31**, verificou-se que o valor máximo obtido para o NF na fração fina foi em 23/novembro/2017, NF= 0,82 já para a fração grosseira 16/agosto/2018, NF= 1,06.

O valor máximo do fator de neutralização para a frações fina (PM<sub>2,5</sub>) foi no 23/nov/18. que pode ser explicada uma vez que as concentrações de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi a 2º menor, e a 4º maior concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> registradas no período. Para a fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>) foi 16/agosto/18 dia o qual foi registrado a 3ª maior concentração de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> do período e a 3ª menor para NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e 6º menor de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

**Figura 116** – Gráfico da distribuição diária do fator de neutralização



**Tabela 31** - Resumo estatístico do fator de neutralização para as frações PM<sub>10-2,5</sub> e PM<sub>2,5</sub>

	Média	Máximo	Mínimo
PM <sub>2,5</sub>	0,2563	0,8162	0,0044
PM <sub>10-2,5</sub>	0,1699	1,0600	0,0024

O aerossol de Araraquara comparado ao de Rio Preto, mostrou-se com menor acidez, visto que os valores médios obtidos para ambas as frações foram superiores em média, as médias para as fração grosseira de Araraquara foi mais que o dobro de Rio Preto, respectivamente 0,17 e 0,07, e fração fina 0,26 e 0,21, conforme comparação estabelecida entre as **Tabela 31** e **15**. Este fato pode ser explicado pela maior concentração média de amônio

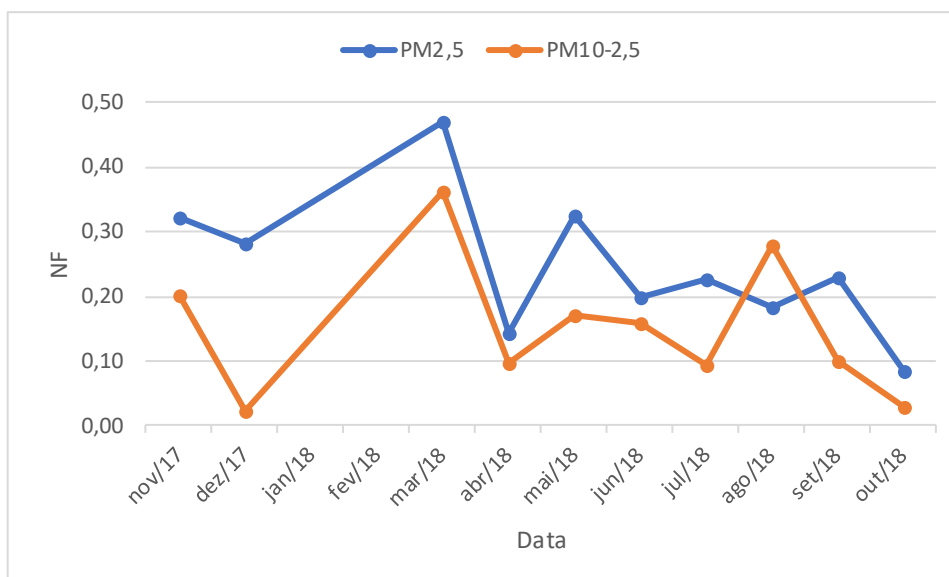
observado em ambas as frações para o aerossol de Araraquara, em contrapartida a elevada concentração de sulfato detectada na campanha de Rio Preto, conforme já discutido no item 4.2.4.4, que apresentou o Sumário dos resultados da fração hidrossolúvel.

Na **Tabela 32** é apresentado as médias mensais do fator de neutralização, cujo resultado foram graficados para facilitar a avaliação, conforme apresenta a **Figura 117**.

**Tabela 32** - Média mensal do fator de neutralização para as frações  $PM_{10-2,5}$  e  $PM_{2,5}$

	$PM_{2,5}$	$PM_{10-2,5}$
<b>nov/17</b>	0,3218	0,2007
<b>dez/17</b>	0,2803	0,0222
<b>mar/18</b>	0,4692	0,3604
<b>abr/18</b>	0,1425	0,0954
<b>mai/18</b>	0,3247	0,1711
<b>jun/18</b>	0,1997	0,1580
<b>jul/18</b>	0,2255	0,0945
<b>ago/18</b>	0,1844	0,2795
<b>set/18</b>	0,2309	0,1010
<b>out/18</b>	0,0839	0,0303

**Figura 117** – Gráfico distribuição da média mensal do fator de neutralização – campanha Araraquara



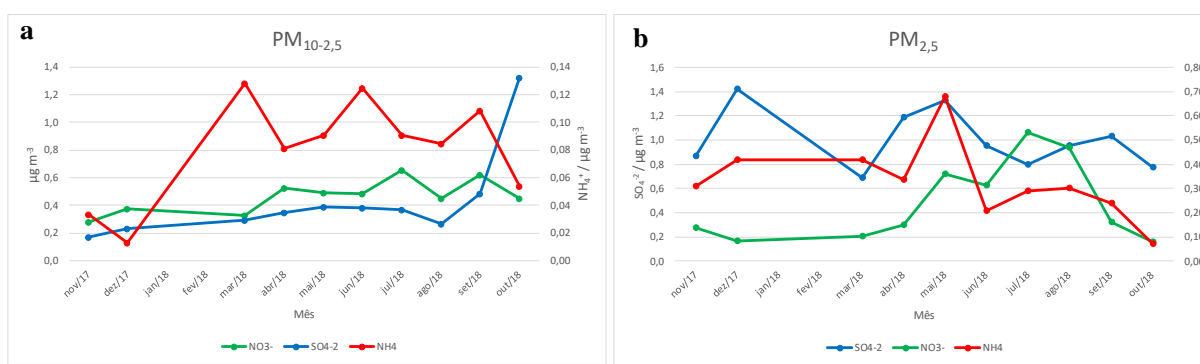
A análise conjunta da **Tabela 30** e **Figuras 117** permite verificar a sazonalidade da acidez de aerossol, uma vez que está diretamente relacionado a concentração de amônio, sulfato e nitrato, conforme apresentado na **Figura 118**. A análise conjunta dessas figuras, permitiu verificar que o mês de março foi o mês de menor acidez, maior valor de NF, elucidado pela

maior concentração mensal de amônio para ambas as frações, **Figura 118**. As médias mensais de todos os componentes estão apresentadas nas **Figuras 1 e 2E, APÊNDICE E**.

Avaliando o fator de neutralização mensal apresentado na **Tabela 32**, pode-se estabelecer uma ordem decrescente de acidez (inversamente proporcional ao NF) para as frações:

- **PM<sub>2,5</sub>**: Out/18 > Abr/18 > Ago/18 > Jun/18 > Jul/18 > Set/18 > Dez/17 > Nov/17 > Mai/18 > Mar/18 e;
- **PM<sub>10-2,5</sub>**: Dez/17 > Out/18 > Jul/18 > Abr/18 > Set/18 > Jun/18 > Mai/18 > Nov/17 > Ago/18 > Mar/18.

**Figura 118** - Médias mensais para  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  nas frações a) grosseira  $\text{PM}_{10-2,5}$  e b) fina  $\text{PM}_{2,5}$



Perante uma tentativa de relacionar a acidez do aerossol com a sazonalidade, não fica muito explícito essa influência, verificou-se que para ambas as frações o período de maior acidez foi a primavera (outubro) e o de menor o verão (março), porém não há uma sequência dos meses correspondente a cada estação. Isto pode ser observado pela ausência de definição clara entre as estações do ano, visto a temperatura média no período que foi de 28,4 °C, com um coeficiente de variação de 11%, amplitude de 17,6 a 36,3 °C, diferente do observado no estudo de HE et al., 2012, o qual verificou que o  $\text{PM}_{2,5}$  era mais ácido no verão e no outono do que no inverno.

Um apontamento realizado nos estudos de HE et al., 2012, YAO, et al., 2006 e KUNIYAL et al., 2015, foi a clara influência das massas de ar, no transporte de poluentes de longa distância, o que muitas vezes acaba dificultando essa definição clara de sazonalidade, observação que contribuíram para os resultados obtidos de acidez do aerossol tanto na campanha de Araraquara quanto de São José do Rio Preto.

### 4.3 Sumário dos resultados

A concentração mássica média de material particulado obtido nas campanhas de São José do Rio Preto e Araraquara foram, respectivamente, de  $25 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $41 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{PM}_{10}$ , e  $11 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $17 \mu\text{g m}^{-3}$  para  $\text{PM}_{2,5}$ .

Os resultados das duas campanhas indicaram que as médias obtidas de concentração de material particulado para a fração grosseira  $\text{PM}_{10}$  e fina  $\text{PM}_{2,5}$ , estiveram acima dos padrões anuais recomendados pela OMS cujo limites são de  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  respectivamente.

As médias diárias, tomando por base os padrões OMS diários, apresentaram 10 e 12 excedências, respectivamente para a fração fina e grosseira em Araraquara e 2 e 3 excedências diárias respectivamente, para São José do Rio Preto, as quais estão abaixo dos limites e números de excedência preconizados nas principais legislações internacionais, como a Diretiva 2008/50/CE (União Européia) e da EPA (EUA).

Para a campanha de Rio Preto, a correlação dos resultados obtidos pela análise multivariada (PCA, HCA) a partir da concentração mássica ( $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2,5}$ ), composição elementar (WD-XRF), fração hidrossolúvel, dados meteorológicos e gases, parâmetros percursores com trajetórias de massa de ar (modelo HYSPLIT) e caracterização morfológica estrutural (MEV-FEG), confirmou a composição complexa do material particulado de origem natural e antrópica, com a combinação de componentes produzidos localmente e de fontes de longas distâncias, tendo o titânio como o principal marcador.

No aerossol de Rio Preto, as fontes naturais foram identificadas por elementos tipicamente crustais (Mg, Na, K, Ca), incluindo minerais argilosos (Al, Si, Fe). As fontes antrópicas incluíram atividades agroindustriais (P e S), considerando a produção de cana-de-açúcar na região de São José do Rio Preto, queima de biomassa (K, Cl, C e O) e intensa emissão veicular, principalmente veículos a diesel (S, C e O), com *black carbon* como componente representativo.

A caracterização da fração hidrossolúvel do material particulado de Rio Preto, indicou que na fração grosseira ( $\text{PM}_{10-2,5}$ ), os cátions estavam presentes na seguinte ordem de concentração média:  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+}$  e os ânions:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^-$ , já na fração fina ( $\text{PM}_{2,5}$ ), cátions:  $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$  e ânions:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{NO}_2^- > \text{Br}^-$

Verificou-se, de maneira geral, a predominância de elementos naturais ou ligados a fontes minerais de origem antrópica primária na fração grosseira ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), enquanto na fração fina os componentes majoritários foram antrópicos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) com

combinação provável de fontes primárias e secundárias, locais e de longa distância, os quais contribuíram para os resultados de WD-XRF, MEV-FEG-EDS.

Na 2ª campanha, cidade de Araraquara, os resultados do perfil mássico permitiram a validação do amostrador Gent construído. A validação se deu mediante a comparação com dados obtidos da estação da CETESB presente na cidade, evidenciando sua adequação ao uso, por meio da obtenção de uma correlação com  $R^2 > 0,63$ .

Para a análise morfológica e elementar (MEV-FEG-EDS) os resultados indicaram também a combinação de fontes naturais e antrópicas na composição do aerossol. Os elementos presentes englobaram Al, Si, F (argilominerías), Mg, Ca, Fe (ressuspensão do solo) além de elementos de origem antrópica com partículas orgânicas oriundas de processos de combustão, com contagem elevada de C, O, de morfologia esferoidal, e Ti, na fração grosseira, associado ao transporte de longa distância, além de Zn na fração fina, com origem notadamente antrópica, oriundo de resíduos de pneus e freios de veículos de carga, provavelmente.

Análise morfológica dos filtros da coleta de Araraquara indicaram ainda a presença de fragmentos vegetais, grãos de pólen, esporos e hifas de fungos não identificados, muito possivelmente de origem vegetal, tais componentes não foram detectados na campanha de São José do Rio Preto.

A caracterização da fração hidrossolúvel em Araraquara indicou diferenças na ordem de composição do aerossol em relação a Rio Preto. Na fração grosseira. ( $PM_{10-2,5}$ ), os cátions estavam presentes na seguinte ordem:  $K^+ > Ca^{2+} > Na > NH_4^+ > Mg^{2+}$ , ânions:  $NO_3^- > SO_4^{2-} > C_2O_4^{2-} > Cl > PO_4^{3-} > F^- > NO_2^- > Br^-$ . Na fração fina ( $PM_{2,5}$ ), cátions:  $K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Na > Mg^{2+}$  e ânions:  $SO_4^{2-} > NO_3^- > C_2O_4^{2-} > Cl > PO_4^{3-} > F^- > NO_2^- > Br^-$ . A mesma distribuição de fontes da campanha de Rio Preto pôde ser verificada, predominância de fontes minerais primárias na fração grosseira, e antrópicas e secundárias na fina, sendo possível o destaque da maior concentração do oxalato presente no aerossol de Araraquara.

A estimativa da acidez do aerossol indicou valores para Rio Preto e Araraquara, respectivamente para a fração grosseira de 0,07 e 0,17, e para a fração fina de 0,21 e 0,26. O aerossol de Araraquara, mostrou-se com menor acidez, visto que os valores de fator de neutralização médios obtidos para ambas as frações foram superiores. A média para a fração grosseira de Araraquara foi mais que o dobro da de Rio Preto. Esses valores são resultados da maior concentração média de  $NH_4^+$  observado em ambas as frações no aerossol de Araraquara, em contrapartida à elevada concentração de sulfato detectada na campanha de Rio Preto, o que favorece a indicação das diferenças das fontes emissoras predominantes em cada cidade.

## 5 CONCLUSÕES

A análise gravimétrica indicou que as médias das frações  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ , nas duas campanhas estiveram acima dos padrões preconizados pela OMS, quando considerando como média anual e abaixo quando comparado a médias diárias (24 h).

Os resultados de WD-XRF e MEV-FEG-EDS permitiram indicar que a fração  $PM_{10-2,5}$  das duas cidades, eram compostas por fontes agrindustriais (manejo do solo), crostias (ressuspensão do solo), pólen, fungos e fragmentos vegetais (2ª campanha). Por outro lado a fração  $PM_{2,5}$  predominou elementos oriundos de queima de biomassa, transporte de longa distância (marcador foi o Ti) e emissão veicular.

Os elementos presentes na fração hidrossolúvel indicaram a predominância de fontes minerais e primárias no  $PM_{10-2,5}$  e antrópicas e secundárias no  $PM_{2,5}$  para ambas as campanhas, representados respectivamente de maneira geral por  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$  e  $K^+$ , e  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$  e  $K^+$ .

O fator de neutralização indicou maior acidez para o aerossol de São José do Rio Preto em comparação a Araraquara, indicando que as principais fontes responsáveis pela composição do aerossol foram a emissão veicular para a primeira e atividade agropecuária para a segunda.

Os resultados permitiram demonstrar a adequação do amostrador tipo Gent construído para o uso pretendido, por meio da comparação com os dados da CETESB, bem como a caracterização mássica, elemental, morfo-estrutural e da fração hidrossolúvel, que em conjunto com a análise multivariada e as trajetórias de massas de ar permitiram sugerir as prováveis fontes dos principais elementos presentes no aerossol das cidades de Rio Preto e Araraquara entre março e junho 2017 e entre novembro de 2017 e outubro de 2018, respectivamente.

### Perspectivas Futuras

1. Correlação dos resultados com dados da saúde pública no que tange a tratamentos, internações e demais casos atribuíveis à poluição atmosférica nas cidades de coleta;
2. Comparação da composição do material particulado *indoor* e *outdoor* por coleta simultânea. Avaliação da influência de sala com e sem climatização e dos diferentes ambientes internos.

3. Análise quantitativa da fração inorgânica (metais potencialmente tóxicos) por ICP-MS;
4. Determinação da concentração de massa BC por meio de medidas de refletância ótica;
5. Extração e análise da fração orgânica (HPA) por Cromatografia Gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) e HPLC.



## REFERÊNCIAS

- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1997. ABNT-NBR-9547: Material particulado em suspensão no ar ambiente - **Determinação de concentração total pelo método do amostrador de grande volume**. Rio de Janeiro. 14p.
- ADESINA, J.; KUMAR, K. R.; SIVAKUMAR, V.; GRIFFITH, D. Direct radiative forcing of urban aerosols over Pretoria (25.75°S, 28.28°E) using AERONET Sunphotometer data: First scientific results and environmental impact Ayodele. **Journal Environmental Science**, v. 26, p. 2459-2474, 2014.
- ÄIJÄLÄ, M.; HEIKKINEN, L.; FRÖHLICH, R.; CANONACO, F.; PRÉVÔT, A.S.H.; JUNNINEN, H.; PETÄJÄ, T.; KULMALA, M.; WORSNOP, D.; EHN, M. Resolving anthropogenic aerosol pollution types – deconvolution and exploratory classification of pollution events. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, p. 3165-3197, 2017.
- ALLEGRI, F.; OLIVIERI, A. C. IUPAC-consistent approach to the limit of detection in partial least-squares calibration. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 86, n. 15, p. 7858-7866, 2014. DOI: 10.1021/ac501786u
- ALLEN, A.G.; CARDOSO, A.A.; ROCHA, G.O.; Influence of sugar-cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**. v. 38, p. 5025-5038, 2004.
- ALLEN, H.M., DRAPER, D.C., AYRES, B.R., AULT, A., BONDY, A., TAKAHAMA, S., MODINI, R.L., BAUMANN, K., EDGERTON, E., KNOTE, C., LASKIN, A., WANG, B. and FRY, J.L. Influence of mineral dust and sea spray supermicron particle concentrations and acidity on inorganic  $\text{NO}_3^-$  aerosol during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, p. 13827–13865, 2015.
- ALMEIDA, S. M.; LAGE, J.; FERNÁNDEZ B.; GARCIA, S.; REIS M A, CHAVE, P C. Chemical characterization of atmospheric particles and source apportionment in the vicinity of a steelmaking industry **Science of the Total Environment**, v. 521-522, p. 411–420, 2015.
- ALVES, C. A.; PIO, C. A. Secondary Organic Compounds in Atmospheric Aerosols: Speciation and Formation Mechanisms. **Journal Brazilian Chemical Society**, v.16, n.5, p. 1017-1029, 2005.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.
- ALVES, C.; VICENTE, A.; PIO, C.; KISS, G.; HOFFER, A.; DECESARI. Organic compounds in aerosols from selected European sites-Biogenic versus anthropogenic sources. **Atmospheric Environment**, v. 59, 243-255, 2012.
- AMMANN, M., KALBERER, M., JOST, D.T., TOBLER, L., RÖSSLER, E., PIGUET, D., GÄGGELER, H.W., BALTENSBERGER, U. Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. **Nature**, v. 395, p. 157-160, 1998.
- AMMANN, M.; KALBERER, M.; JOST, D.T.; TOBLER, L.; RÖSSLER, E.; PIGUET, D.; GÄGGELER; ANDERBERG, M.R. Cluster analysis for applications, Monographs and

textbooks on probability and mathematical statistics, in: **Academic Press Inc.**, New York, 1973.

AOAC International., Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). Gaithersburg: **AOAC International**, 2012.

ARIAS, A., SILVA, R. J. N. B.; CAMÕES, M. F. G. F. C.; OLIVEIRA, C. M. R. Evaluation of the performance of the determination of anions in the water soluble fraction of atmospheric aerosols. **Talanta**, v.104, p. 10–16, 2013.

BABOS, D.V.; COSTA, V.C.; SPERANÇA, M.A.; PEREIRA-FILHO, E.R. Direct determination of calcium and phosphorus in mineral supplements for cattle by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WD-XRF). **Microchemical Journal**, v. 137, p. 272-276, 2018.

Baird, Colin. Química Ambiental. 4ª ed, **Porto Alegre Bookman**, 2011.

Beal, A.; Bufato, C.A.; Almeida, D.S.; Squizzato, R.; Zemiani, A.; Vernilo, N.; Batista, C. E.; Salvador, G.; Borges, D. L.G.; Solci, M. C.; Silva, A. F.; Martins, J. A.; Martins, L. D. Inorganic Chemical Composition of Fine Particulates in Medium-Sized Urban Areas: A Case Study of Brazilian Cities. **Aerosol Air Quality Research**, v. 17, p. 920-932, 2017.

BEGUM, Z. N. Radiative forcing of aerosols and gases over tropical ocean and its impact on the global atmospheric environment: GCM investigations during INDOEX campaigns. **Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer**, v.86, n.3, p. 235-240, 2004.

BEHRENDT H.; FRIEDRICH K.H.; KAINKA-STÄNICKE E.; DARSOW U.; BECKER W.M.; TOMINGAS R. **Allergens and Pollutants in the Air — A Complex Interaction**. In: Ring J., Przybilla B. (eds) *New Trends in Allergy III*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1991.

BEHRENDT, H.; BECKER, W.M. Localization, release and bioavailability of pollen allergens the influence of environmental factors. **Current Opinion in Immunology**. 13, 709–715, 2001.

BEHRENDT, H.; BECKER, W.M.; FRIEDRICH, K.H.; RING, J. Pollution and allergy. **International Archives of Allergy and Immunology**., v. 113, p. 69, 1997.

BERNHARD, A. The Nitrogen Cycle: Processes, Players, and Human Impact. **Nature Education Knowledge**, v. 3, n. 10, p. 25, 2010.

BHASKAR, V. V., SAFAI, P.D., RAJU, M.P. Long term characterization of aerosol optical properties: Implications for radiative forcing over the desert region of Jodhpur, India. **Atmospheric Environment**, v. 114, p. 66-74, 2015.

BIPM- Bureau International des Poids e Mesures - **The International System of Units (SI)**. Disponível em: <https://www.bipm.org/en/the-si/>. Acesso: outubro de 2019.

BOND, T.C.; DOHERTY, S.J.; FAHEY, D.W.; FORSTER, P.M.; BERNTSEN, T.; DE ANGELO, B. J.; FLANNER, M. G.; GHAN, S.; KÄRCHER, B.; KOCH, D.; KINNE, S.; KONDO, Y.; QUINN, P. K.; SAROFIM, M. C.; SCHULTZ, M. G.; SCHULZ, M.; VENKATARAMAN, C.; ZHANG, H.; ZHANG, S.; BELLOUIN, N.; GUTTIKUNDA, S. K.; HOPKE, P. K.; JACOBSON, M. Z.; KAISER, J. W.; KLIMONT, Z.; LOHMANN, U.; SCHWARZ, J. P.; SHINDELL, D.; STORELMO, T.; WARREN, S. G.; ZENDER, C. S.

Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. **Journal Geophysics Research Atmospheres**, v. 118, p. 5380-5552, 2013.

Bowe, B.; Xie, Y.; Li, T.; Yan, Y.; Xian, H.; Al-Aly, Z. The 2016 global and national burden of diabetes mellitus attributable to PM<sub>2.5</sub> air pollution. **Lancet Planet Health**, v. 2, p. 301-12, 2018.

BOWEN, M. Air Pollution. **American Chemical Society**, Washington, 138 p, 1973.

BRASIL, CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente **Resolução CONAMA Nº 491/2018** de 19 de novembro de 2019. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. DOU nº 223, de 21 de novembro 2018, Seção 01, Página 155-156. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=10000>. Acessado em: setembro de 2019b.

BRASIL, CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 3 de 28 de junho 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. DOU, Brasília 22 de agosto de 1990. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=10000>. Acesso: outubro de 2019a.

BREED, C.A.; AROCENA, J.M.; SUTHERLAND, D. Possible sources of PM<sub>10</sub> in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 1721-1731, 2002.

BRÖSKE, R.; KLEFFMANN, J.; WIESEN, P. Heterogeneous conversion of NO<sub>2</sub> on secondary organic aerosol surfaces: A possible source of nitrous acid (HONO) in the atmosphere? **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 3, pp. 469-474, 2003.

BULBUL, G.; SHAHID, I.; CHISHTIE, F.; SHAHID, M. Z.; HUNDAL, R. A.; ZAHRA, F., SHAHZAD, M. I. PM<sub>10</sub> sampling and AOD trends during 2016 winter fog season in the Islamabad region. **Aerosol and Air Quality Research**, v.18, p. 188-199, 2018.

CANÇADO, J. E.; SALDIVA, P.H.; PEREIRA, L.A.; LARA, L.B.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L.A.; ARBEX, M.A.; ZANOBETTI, A.; BRAGA, A.L. The impact of sugar cane-burning emissions on the respiratory system of children and the elderly. **Environmental Health Perspectives**, v. 114: p. 725–729, 2006.

CHAVENT, M.; GUEGAN H.; KUENTZ, V.; PATOUILLE, B.; SARACCO, J. PCA and PMF based methodology for air pollution sources identification and apportionment. **Environmetrics**, v. 20, p. 928-942, 2009.

CHEHREGANI, A.; MAJD, A.; MOIN, M.; GHOLAMI, M.; SHARIATZADEH, M.A.; NASSIRI, H. Increasing allergy potency of Zinnia pollen grains in polluted areas. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 58, p. 267, 2003.

CHEN, S.; HSIEH, L.; TSAI, C.; FANG, G. Characterization of atmospheric PM<sub>10</sub> and related chemical species in southern Taiwan during the episode days. **Chemosphere**, v. 53, p. 29–41, 2003.

CÍLOVÁ, Z. Z.; BROŽKOVÁ, H.; MICHAELA, K.; KUCEROVA, I. Crizzling glass – corrosion products and chemical composition of bohemian glass. In: **Annales Du 20e Congrès**

**De L'association Internationale Pour L'histoire Du Verre**, Fribourg, Romont 7–11 septembre 2015, ISBN 978-3-86757-024-4, 2017.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo - CETESB (2018). **QUALAR - Sistema de informações da qualidade do ar**. Disponível em: <http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/home.do> Acesso: agosto, 2019.

CONG, Z.; KANG, S.; DONG, S.; LIU, X.; QIN, D. Elemental and individual particle analysis of atmospheric aerosols from high Himalayas. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 160, p. 323-335, 2010.

CORDEIRO, R. M. S.; ROSA, C. M. G.; BETTENCOURT DA SILVA, R. J. N. Measurements recovery evaluation from the analysis of independent reference materials: analysis of different samples with native quantity spiked at different levels. **Accreditation and Quality Assurance**, New York, v. 23, p. 57–71., 2018. Doi:10.1007/s00769-017-1296-2.

CORREIA P.R.M., FERREIRA M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Química Nova**, v. 30, p. 481-487, 2007.

CRUZ, L.P.S., MOTA, E.R., CAMPOS, V.P., SANTANA, F.O., LUZA, S.R., SANTOS, D.F. Inorganic and organic acids in the atmosphere of the urban area of the city of Salvador, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 30, p. 904-914, 2019.

D'AMATO, G. Effects on climatic changes and urban air pollution on the rising trends of respiratory allergy and asthma. **Multidisciplinary Respiratory Medicine**, v. 6, p. 28–37, 2011.

DOQ-CGCRE-008 - **ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS** Documento de caráter orientativo Revisão 05 – Agosto 2016 [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_05.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf). Acessado em: dezembro de 2018.

DRAHLER, R.R., ROLPH, G.D., 2003. Hysplit (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via **NOAA ARL READY**. NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. Disponível em: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html> Acesso: janeiro 2019.

DUQUE, L.; GUIMARAES, F.; RIBEIRO, H.; SOUSA, R.; ABREU, I. Elemental characterization of the airborne pollen surface using electron probe microanalysis (EPMA). **Atmospheric Environment**, v. 75, p. 296-302, 2013.

EC – European Commission, Directive 2008/50/EC of European parliament and council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. **Official Journal of the European Union**, L152, p. 1-44, 2008.

ELLISON, S. L. R.; BARWICK, V. J. VAM project 3.2.1: development and harmonization of measurement uncertainty principles: part d: protocol for uncertainty evaluation from validation data. **Teddington: LGC** 2000. Disponível em: [http://blpd.dss.go.th/knowledge\\_el/VAM\\_uncertainty-0452.pdf](http://blpd.dss.go.th/knowledge_el/VAM_uncertainty-0452.pdf). Acesso em: setembro, 2019.

EPA. **Clean Air Act**. Disponível em <http://www.epa.gov/air/caa/>. Acessado em setembro 2019.

FALKOVICH, A. H.; GRABER, E. R.; SCHKOLNIK, G.; RUDICH, Y.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P. Low molecular weight organic acids in aerosol particles from Rondonia, Brazil, during the biomassburning, transition and wet periods, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.5, p. 781–797, 2005. doi:10.5194/acp-5- 10 781-2005, 2005.

FERREIRA, T. MORAIS; FORTI M. C.; FREITAS, C. U.; NASCIMENTO, F. P.; JUNGER W. L.; GOUVEIA, N. Effects of Particulate Matter and Its Chemical Constituents on Elderly Hospital Admissions Due to Circulatory and Respiratory Diseases. **Intenationa Jornal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, p. 947, 2016. doi:10.3390/ijerph13100947

FRANCO, H. C. J.; TRIVELIN, P. C. O.; FARONI, C. E.; VITTI, A. C.; OTTO R. Aproveitamento pela cana-de-açúcar da adubação nitrogenada de plantio **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. spe, p. 2763-2770, Dec. 2008.

FRANZIN, B.T., HOJO O., FERREIRA, M.R., FORTI, M.C., MENEGHETTI, C.D., MARCHI, M.R.R., PEREIRA, M., FERTONAINI, F., OLIVEIRA, C.M.R. Low cost Gent type sampler constructed for urban atmospheric aerosol sampling. In: Proceedings of the **17th International Conference on Chemistry and the Environment**. Thessaloniki, Greece, June 16-20, p. 1-1, 2019.

FRANZIN, B.T., LUPI, C.P., MARTINS, L.A., GUIZELLINI, F.C., SANTOS, C.C.M., PASTRE, I.A.; Fertonani, F. L. Thermal and electrochemical study of Fe(III) organophilic montmorillonite. **Journal Thermal Analisis Calorimetric**, v. 131, p. 713-723, 2018.

GABRIEL, R.; VON GLASOW, R.; SANDER, R.; ANDREAE, M.O.; CRUTZEN, P.J. Bromide content of sea-salt aerosol particles collected over the Indian Ocean during INDOEX 1999. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, n. D19, p. 8032-8040, 2002.

GONÇALVES, C.; FIGUEIREDO, B.R.; ALVES, C.A.; CARDOSO, A.A.; VICENTE, A. M. Size-segregated aerosol chemical composition from an agro-industrial region of São Paulo state, Brazil. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 10, p. 483-496, 2017.

GONZÁLEZ, L. T.; LONGORIA-RODRÍGUEZ, F. E.; SÁNCHEZ-DOMÍNGUEZ, M.; LEYVA-PORRAS, C.R, ACUÑA-ASKAR, K.; KHARISSOV, B. I.; ARIZPE-ZAPATA, A; ALFARO-BARBOSA, J. M. Seasonal variation and chemical composition of particulate matter: A study by XPS, ICP-AES and sequential microanalysis using Raman with SEM/EDS. **Journal of Enviroment Science**, v. 74, p. 32-49, 2018.

GUEDES, A.; RIBEIRO, N.; RIBEIRO, H.; OLIVEIRA, M.; NORONHA, F.; ABREU, I. Comparison between urban and rural pollen of *Chenopodium alba* and characterization of adhered pollutant aerosol particles. **Journal Aerosol Science**, v. 40, p. 81-86, 2009.

GUIMARÃES, F., DUQUE, L., RIBEIRO, H., SOUSA, R., ABREU, I., 2012. In: Contribution of EPMA to airborne pollen analysis. EMAS 2011: **12th European Workshop on Modern Developments in Microbeam Analysis**, v. 32, 2012.

HAMRA, G.B.; GUHA, N.; COHEN, A.; LADEN, F.; RAASCHOU-NIELSEN, O.; SAMET, J.M.; VINEIS, P.; FORASTIERE, F.; SALDIVA, P.H.; YORIFUJI, T; LOOMIS, D. Outdoor Particulate Matter Exposure and Lung Cancer: A Systematic Review and Meta-Analysis. **Environmental health perspectives**, v. 122, p. 906–912, 2014.

HAO, L. Q.; KORTELAJNEN, A.; ROMAkkANIEMI, S.; PORTIN, H.; JAATINEN, A.; LESKINEN, A.; KOMPPULA, M.; MIETTINEN, P.; SUEPER, D.; PAJUNOJA, A.; SMITH, J. N.; LEHTINEN, K. E. J.; WORSNOP, D. R.; LAAKSONEN, A.; Virtanen, A. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, p. 13483-13495, 2014.

HE, K.; ZHAO, Q.; MA, Y.; DUAN, F.; YANG, F.; SHI, Z. AND CHEN, G. Spatial and seasonal variability of PM<sub>2.5</sub> acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 1377–1395, 2012.

HE, Y.; GU, Z.; LU, W.; ZHANG, L.; OKUDA, T.; FUJIOKA, K.; LUO, H.; YU, C. W. Atmospheric humidity and particle charging state on agglomeration of aerosol particles. **Atmospheric Environment**, v. 197, p. 141-149, 2019.

HIND, W.C. Aerosol Technology, Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles. **Wiley**, New York, 1982.

HOPKE, P.K, XIE, Y.; RAUNEMAA, T.; BIEGALSKI, S.; LANDSBERGER, S. MAENHAUT, W.; ARTAXO, P.; COHEN, D. Characterization of the gent stacked filter unit PM<sub>10</sub> sampler. **Aerosol Science and Technology**, v.27, n.6, p.726-735, 1997.

HUANG, X. F.; YU, J. Z.; HE, L. Y.; YUAN, Z. B. Water-soluble organic carbon and oxalate 25 in aerosols at a coastal urban site in China: Size distribution characteristics, sources, and formation mechanism, **Journal Geophysics Research**, v 111, D22212, 2006. doi:10.1029/2006JD007408

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2018. **Estimativas da população residente no Brasil e unidades da federação com data de referência em 1º de julho de 2018**. Disponível em: [ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas\\_de\\_Populacao/Estimativas\\_2018/estimativa\\_dou\\_2018\\_20181019.pdf](ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2018/estimativa_dou_2018_20181019.pdf) Acesso: novembro, 2018.

ILLI, J. C.; VANCETTA, T.; ALVES, D. D.; OSÓRIO, D. M. M.; BIANCHIN, L.; QUEVEDO, D. M.; JUCHEM, F. Integrated Assessment of Air Pollution by Metals and Source Apportionment Using Ryegrass (*Lolium multiflorum Lam.*) in Southern Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 2790–2803, 2017.

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Redefinição do SI**. Disponível: [http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/Redefinicao\\_do\\_SI.asp](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/Redefinicao_do_SI.asp). Acessado em: setembro 2019.

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Protocolo de instalação do projeto amostrador dicotômico (AMDIC)**. Autores: Maciviero, Roberta Lee, Alcaide, Noéli Lemes Garcia and Maria Cristina Forti. Pg. 1-20 São José dos Campos, SP, Brazil, 2013. Disponível em: <http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3F946AH>. Acessado em: 20 de janeiro 2019

International Organization for Standardization, 1995. **ISO 7708**. Air Quality — Particle Size Fraction Definitions for Health-related Sampling. Geneva, Switzerland.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: **University Press**, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA. Disponível em: <http://mitigation2014.org/report/publication> Acesso: maio de 2019.

JIANG, Y.; ZHUANG, G.; WANG, Q., LIU, T.; HUANG K.; FU, J. S; LI, J.; LIN, Y.; ZHANG, R., DENG, C. Characteristics, sources and formation of aerosol oxalate in an Eastern Asia megacity and its implication to haze pollution. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, p. 22075–22112, 2011.

KARLSSON, M.C.F., ABBAS, Z., BORDES, R., CAO, Y., LARSSON, A., TAYLOR, P., STEENARI B.M. Characterization of silicon, zirconium and aluminium coated titanium dioxide pigments recovered from paint waste. **Dyes and Pigments**, v. 162, p. 145-152, 2019.

KAWAMURA, K.; KASUKABE, H.; AND BARRIE, L. A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. **Atmospheric Environment**, v. 30, p. 1709–1722, 1995.

KAWAMURA, K.; SAKAGUCHI, F. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, **Journal Geophysics Research**, v. 104, n. D3, p. 3501–3509, 1999.

KERMINEN, V. M.; OJANEN, C.; PAKKANEN, T.; HILLAMO, R.; AURELA, M.; MERILAINEN, J. Low-molecular weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere, **Journal Aerosol Science**, v. 31, n. 10, p. 349–362, 2000.

KESSLER, C.; PLATT, U. Nitrous acid in polluted air masses – sources and formation pathways, in: Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, edited by: Versino, B. and Angeletti, G., **PROCEEDINGS OF THE 3RD EUROPEAN SYMPOSIUM**, Varese, Italy, 412–421, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1984.

KUNIYAL, J. C.; SHARMA M.; CHAND K.; MATHELA, C. S. Water Soluble Ionic Components in Particulate Matter (PM<sub>10</sub>) during High Pollution Episode Days at Mohal and Kothi in the North-Western Himalaya, India. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, p. 529–543, 2015. doi: 10.4209/aaqr.2013.09.0297

KYOTANI T, IWATSUKI M. Characterization of soluble and insoluble components in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. **Atmospheric Environment**, v. 36, issue 4, p. 639 – 649, 2002.

LAMMEL, G.; CAPE J. N. Nitrous Acid and Nitrite in the Atmosphere. **Chemical Society Reviews**, p. 361- 369, 1996.

LANGE, A.; CABEZAS, W. A. R. L.; TRIVELIN, P. C. O. Sulfato de amônio e uréia em cobertura no milho em semeadura direta no Cerrado. **Revista Ceres**, v. 57, n. 6, p. 817-824, Dec. 2010.

LE SOUEF, P.N.. Gene-environmental interaction in the development of atopic asthma: new developments. **Current Opinion in Allergy and Clinical Immunology**, v. 9, p. 123-127, 2009.

LI, W.; SHAO, L.Y. Transmission electron microscopy study of aerosol particles from the brown hazes in Northern China. **Journal Geophysics Research**, v. 114, p. 1–10, 2009.

LI, Z., SMITH, K.A., CAPPA, C.D. Influence of relative humidity on the heterogeneous oxidation of secondary organic aerosol. **Atmospheric Chemistry Physics**, v. 18, p. 14585–14608, 2018.

LIXANDRU, A.; VENKATESAN, P.; JÖNSSONDI, C.; POENARUA; HALLE, B.; YANG, Y.; WALTOND, A.; GÜTHA, K.; GAUß, R.; GUTFLEISCH, O. Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. **Waste Management**, v. 68, p. 482–489, 2017.

LUPI, C.P., FRANZIN, B.T., PEREIRA, P.R.P., DAMACENO, A.J., DADAMOS, T.R.L., SANTOS, C.C.M., PASTRE, I. P.; FERTONANI, F. L. Thermal and electrochemical studies of Cu(II) 8-hydroxyquinoline organophilic Montmorillonite. **Journal Thermal Analysis and Calorimetric**, v. 131, p. 799-810, 2018.

MAENHAUT, W., FRANCOIS, F., CAFMEYER, J. Institute for Nuclear Sciences, **University of Gent**, 249-263, 1993.

MICIC, S., SHANG, J.Q., LO, K.Y. Improvement of the load-carrying capacity of offshore skirted foundations by electrokinetics. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 40, p. 949-963, 2003.

MICO, S.; TSAOUSI, E.; DEDA, A.; POMONIS, P. Characterization of airborne particles and source identification using SEM/EDS. **European Chemical Bulletin**. v. 4, p. 224-229, 2015.

MIHAJLIDI-ZELIĆ, A.; DORDEVIĆ, D.; RELIĆ, D.; IGNJATOVIĆ, I.T.L.; STORTINI, M.A.; GAMBARO, A. Water-soluble inorganic ions in urban aerosols of the continental part of Balkans (Belgrade) during the summer – autumn (2008). **Open Chemistry**, v. 13, p. 245–256, 2015.

MILLER, J.; MILLER, J. Statistics and chemometrics for analytical chemistry. 5th ed., London: **Pearson**, 2005.

MILLER, K. A.; SISCOVICK, D. S.; SHEPPARD, L.; SHEPHERD, K.; SULLIVAN, J. H.; ANDERSON, G. L.; KAUFMAN, J. D. Long-term exposure to air pollution and incidence of cardiovascular events in women. **New England Journal of Medicine**, v. 35, p. 447–458, 2007.

MUNIR, S. Analysing temporal trends in the ratios of PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> in the UK. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 17, p. 34-48, 2017.

MUNIR, S.; HABEEBULLAH, T.M.; MOHAMMED, A.M.F.; MORSYV E.A.; REHAN, M.; ALI K. Analysing PM<sub>2.5</sub> and its association with PM<sub>10</sub> and meteorology in the arid climate of Makkah, Saudi Arabia. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 17, p. 453-464, 2017.

MYHRE, G. Consistency between satellite-derived and modeled estimates of the direct aerosol effect. **Science**, v. 325, p. 187-190, 2009.

MYHRE, G.; MYHRE, C.E.L.; SAMSET, B.H.; STORELVMO, T. Aerosols and their relation to global climate and climate sensitivity. **Nature Education Knowledge**, v. 4, p. 7, 2013.

National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) Disponível em: <https://www.epa.gov/environmental-topics/air-topics>. Acessado em setembro 2019.

NOAA- National Oceanic and Atmospheric Administration. Disponível em: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>. Acessado setembro de 2019



NUNES, M. J.; CAMÕES, M. F.; MCGOVERN, F.; SANTOS, S.; RAES, F. Comparação de duas metodologias de amostragem atmosférica com ferramenta estatística não paramétrica. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 179-182, 2005.

O' DOWD, C. D.; FACCHINI, M. C.; CAVALLI, F.; CEBURNIS, D.; MIRCEA, M.; DECESARI, S.; FUZZI, S.; YOON, Y. J.; PUTAUD, J. P. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. **Nature**, v. 431, n. 7009, p. 676 – 680, 2004.

OKUYAMA, Y.; KIYOSHI, M.; OKOCHI, H.; IGAWA, M. Adsorption of air pollutants on the grain surface of Japanese cedar pollen. **Atmospheric Environmental**, v. 41, p. 253, 2007.

PAULINO, A.I., HELDAL, M., NORLAND, S., EGGE, J.K. Elemental stoichiometry of marine particulate matter measured by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) spectroscopy. **Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom**, v. 93, p. 2003-2014, 2013.

PELICHIO, A.F.; MARTINS, L.D.; NOMI, S.N.; SOLCI, M.C. Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). **Atmospheric Environmental**, v. 40, p. 6827–6835, 2006.

PEREIRA, L. M. Q. Contribuição dos Aerossóis para os Processos Físico-Químicos da Atmosfera. **Tese** (Doutoramento em Química Analítica), 2008, 195 f, Universidade de Lisboa. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10451/1544>. Acesso: julho, 2019.

PÉREZ-ALVAREZ, M.; OVIEDO-ROA, R.; SOTO-CASTRUITA, E.; BUENROSTRO-GONZÁLEZ, E.; CISNEROS-DÉVORA, R.; NIETO-ÁLVAREZ, D.; ZAMUDIO-RIVERA, L. S. Growth inhibition in calcium sulfate crystal using a copolymer in oil fields: theoretical study and experimental evaluations. **Iranian Polymer Journal**, 2018 doi:10.1007/s13726-018-0663-0

PERRINO, C.; CANEPARI, S.; CATRAMBONE, M. Comparing the performance of Teflon and quartz membrane filters collecting atmospheric PM: influence of atmospheric water. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 13, p. 137 – 147, 2013.

PITTS JR. J. N.; BIERMANN, H. W.; WINER, A. M.; TUAZON, E. C. Spectroscopic identification and measurement of gaseous nitrous acid in dilute auto exhaust. **Atmospheric Environmental**, v. 18, p. 847– 854, 1984.

POPE, C.A.; BURNETT, R.T.; THURSTON, G.D.; THUN, M.J.; CALLE, E.E.; KREWSKI, D.; GODLESKI J.J. Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution: Epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease. **Circulation**, v.109, p. 71-77, 2004.

POPOVICHEVA, O.B.; ENGLING, G.; DIAPOULI, E.; SARAGA, D.; PERSIANTSEVA, N.M.; TIMOFEEV, M. A.; KIREEVA E. D.; SHONIJA, NATALIA K.; CHEN, S.-H.; NGUYEN, D. L.; ELEFThERIADIS, K., LEE C.-T. Impact of smoke intensity on size-resolved aerosol composition and microstructure during the biomass burning season in northwest Vietnam. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 16, p. 2635-2654, 2016.

PÓSFAL, M., SIMONICS, R., LI, J., HOBBS, P.V., BUSECK, P.R. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: Compositions and size distributions of carbonaceous particles. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, p. 8483, 2003.

PUC, M.; WOLSKI, T. Betula and Populus pollen counts and meteorological conditions in Szczeczin, Poland. **Annals of Agricultural and Environmental Medicinem**, v. 9, p. 65–69, 2002.

RAJA, S., XU, Y., FERRO, A.R., JAQUES, P.A., HOPKE, P.K., Resuspension of indoor aeroallergens and relationship to lung inflammation in asthmatic children. **Environmental International**, v. 36, p. 8–14, 2010.

REMOUNDAKI, A.E.; PAPAYANNIS, A.; KASSOMENOS, P.; MANTAS, E.; KOKKALIS, P.; TSEZOS, M. Influence of Saharan Dust Transport Events on PM<sub>2.5</sub> Concentrations and Composition over. **Water, Air, Soil Pollution**, v. 224, 1373, 2013.

RIANT, M., MEIRHAEGHE, A., GIOVANNELLI, J., OCCELLI, F., HAVET, A., CUNY, D., AMOUYEL P.; DAUCHET L. Associations between long-term exposure to air pollution, glycosylated hemoglobin, fasting blood glucose and diabetes mellitus in northern France. **Environment International**, v. 120, p. 121–129. 2018.

RIBEIRO, H., GUIMARÃES F., DUQUE, L., NORONHA, F., ABREU, I. Characterisation of particulate matter on airborne pollen grains. **Environmental Pollution**, v. 206 p. 7-16, 2015.

RING, J. Davos declaration: allergy as a global problem. **Allergy European Journal of Allergy and Clinical** v. 67, p. 141-143, 2012.

RODRIGUES, J.; SILVA, R. J. N. B.; CAMÕES, M. F. G. F. C.; OLIVEIRA, C. M. Designing valid and optimised standard addition calibrations: Application to the determination of anions in seawater. **Talanta**, v. 142, p. 72–83, 2015.

ROLPH, G., STEIN, A., STUNDER, B., Real-time Environmental Applications and Display System: READY. **Environmental Modelling & Software**, v. 95, p. 210-228, 2017.

ROSASCO, F.V.; MARIANI, R.L.; MARTINS, M.P.P.; PEREIRA, E.B. Caracterização morfológica de partículas na atmosfera de São José dos Campos - SP, utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV). **Geochimica Brasiliensis**, v. 25, p. 25-33, 2011.

SANDER, R., RUDICH, Y., VON GLASOW, R., CRUTZEN, P.J.,. The role of BrNO<sub>3</sub> in marine tropospheric chemistry: A model study. **Geophysical Research Letters**, v. 26, n .18, p. 2857-2860, 1999.

SANTIAGO, A.; PRADO, R.J.; FILHO, P. M.; ALONSO, R.V. Caracterização do material particulado suspenso no ar de Cuiabá-MT no período de queimadas. **Revista Matéria**, v. 20, p. 273-283, 2015.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. **Diário Oficial do estado de São Paulo**, 23 abril de 2013.

SARAGA, D.; MAKROGKIKI, A.; KARAVOLTSOS, S.; SAKELLARI, A.; DIAPOULI, E.; ELEFThERIADIS, K.; VASILAKOS, C.; HELMIS, C. MAGGOS, T. A pilot investigation of PM indoor/outdoor mass concentration and chemical analysis during a period of extensive fire place use in Athens. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 15, p. 2485-2495, 2015.

SATSANGI, P.G.; YADAV, S. Characterization of PM 2.5 by X-ray diffraction and scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer: its relation with different pollution sources. **International Journal Environmental Science and Technology**, v. 11, p. 217–232, 2014.

SAWIDIS, T. Accumulation and effects of heavy metals in Liliun pollen. **Acta Hortic**, v 437, 153, 1997.

SCHWEEN, J., ZELGER, M., WICHURA, B. Profiles and fluxes of micrometeorological parameters above and within the Mediterranean forest at Castelporziano. **Atmospheric Environmental**, v. 31, p. 185–198, 1997.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. Atmospheric Chemistry and Physics. **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 2006.

SHALTOUT, A.A.; HASSAN, S.K.; KARYDAS, A.G.; ZAKI, Z.I.; MOSTAFA, N.Y.; KREGSAMER, P.; WOBRAUSCHEK, P.; STRELI, C. Comparative elemental analysis of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) from industrial and residential areas in Cairo-Egypt by means of a multi-secondary target energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 145, p. 29-35, 2018.

SILVA, F.S., GODOI, R.H.M., TAULER, R., ANDRÉ, P.A., SALDIVA, P.H.N., GRIEKEN, R. VAN, MARCHI, M. R. R. Elemental Composition of PM 2.5 in Araraquara City (Southeast Brazil) during Seasons with and without Sugar Cane Burning. **Journal of Environmental Protection**, v. 6, p. 426-434, 2015.

SILVA, R. J. N.; ARIAS, A.; OLIVEIRA, C. M. R. R.; CAMÕES, M. F. Assessment of the determination of water-soluble ionic composition of atmospheric aerosols from the analysis of crossed halves of filters. **Accreditation and Quality Assurance**, v .17, p. 147–157, 2012.

SINHA, S.; DESAI, N.; PATEL, G.; MANSURI, M.; SHIVGOTRA, V. Concentration of nitrite in respirable particulate matter of ambient air in Vadodara, Gujarat, India. *Journal of environmental biology*. **Academy of Environmental Biology**, India, v. 31, p. 375-8, 2010.

SOLEIMANI, M.; AMINI, N.; SADEGHIAN, B.; WANG, D., FANG L. Heavy metals and their source identification in particulate matter (PM 2.5) in Isfahan City, Iran. **Journal Environmental Science**, v. 72, p. 166 – 175, 2018.

SOUZA, M. L.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Understanding aerosol formation mechanisms in a subtropical atmosphere impacted by biomass burning and agroindustry. **Atmospheric Research**, v. 183, p. 94-103, 2017.

SPATH, H. Cluster analysis algorithms: for data reduction and classification of objects, **John Wiley & Sons**, 1980.

StatSoft, Inc. (2007). **STATISTICA** (data analysis software system), version 8.0. Available: [www.statsoft.com](http://www.statsoft.com) Acessado em: Novembro, 2018.

STEIN, A.F.; DRAXLER, R.R.; ROLPH, G.D.; STUNDER, B.J.B.; COHEN, M.D.; NGAN, F. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. **Bulletin of the American Meteorological Society**. V. 96, p. 2059-2077, 2015.

SUKESH N. S.; DESAI, N.M.; PATEL G.M., M.M. MANSURI AND SHIVGOTRA, V.. Concentration of nitrite in respirable particulate matter of ambient air in Vadodara, Gujarat, India. **Journal of Environmental Biology**, v. 31, p. 375-378, 2010.

SUN, K.; LIU X.; GU, J.; LI Y.; QU, Y.; AN, J.; WANG, J.; YUANHANG, Z.; MIN H.; FANG, Z. Chemical characterization of size-resolved aerosols in four seasons and hazy days in the megacity Beijing of China. **Journal of Environmental Science**, v. 32, 155-167, 2015.

SUTTON, M. S. R.; RIDDICK, S. N.; DRAGOSITS, U.; NEMITZ E.; THEOBALD M. R.; TANG, Y. S.; BRABAN, C. F.; VIENO, M.; DORE, A. J.; MITCHELL, R. F.; WANLESS, S., DAUNT, F.; FOWLER D.; BLACKALL T. D.; MILFORD, C.; FLECHARD, C. R.; LOUBET, B.; MASSAD R.; CELLIER, P.; PERSONNE E., COHEUR, P. F.; CLARISSE, L., DAMME, M. V.; NGADI, Y.; CLERBAUX, C.; SKJØTH, C. A.; GEELS, C.; HERTEL, O.; KRUIT, R. J. W.; PINDER, R. W.; BASH J. O.; WALKER J. T.; SIMPSON, D.; HORVÁTH, L.; MISSELBROOK T. H.; BLEEKER, A.; DENTENER, F; VRIES, W. Towards a climate-dependent paradigm of ammonia emission and deposition. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 368: p. 1-13, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1098/rstb.2013.0166>. Acesso em: jun. 2019.

TELLOLI, C.; CHICCA, M.; LEIS, M.; VACCARO, C. Fungal spores and pollen in particulate matter collected during agricultural activities in the Po Valley (Italy). **Journal of Environmental Sciences**, v. 46, p. 229 – 240, 2016.

ten BRINK, H.; MAENHAUT, W.; HITZENBERGER, R.; GNAUK, T.; SPINDLER, G.; EVEN, A.; CHI, H.; BAUER, H.; PUXBAUM, H.; PUTAUD, J.-P.; TURSIC, T.; BERNER, A. INTERCOMP2000: the comparability of methods in use in Europe for measuring the carbon content of aerosol. **Atmospheric Environment**, v.38, p. 6507–6519, 2004.

THOMPSON, M.; ELLISON, S; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74. 835-855, 2002.

TOLIS, E. I.; SARAGA, D. E.; FILIOU, K. F.; TZIAVOS, N. I.; TSIAOUSIS, C. P.; DINAS, A.; BARTZIS, J. G. One-year intensive characterization on PM<sub>2.5</sub> nearby port area of Thessaloniki, Greece. **Environmental Science and Pollution Research**, v 22, p. 6812 – 6826, 2015.

TOLIS, E.; SARAGA, D.; AMMARI, G.; GKANAS, E.; GOUGOULAS, T.; PAPAIOANNOU, C.; SARIOGLOU, A. K., KOUGIOUMTZIDIS, E.; ATHINA, S.; BARTZIS, J. G. Chemical characterization of particulate matter (PM) and source apportionment study during winter and summer period for the city of Kozani, Greece. **Central European Journal of Chemistry**, v. 12, p. 643-651, 2014.

TRAILD-HOFFMANN, C.; JAKOB, T.; BEHRENDT, H. Determinants of allergenicity. **The Journal of Allergy and Clinical Immunology**, v. 123, p. 558-566, 2009.

TWIGGV, M.M.; MARCO, C.F.; LEESON, D.S.; DIJK, N. VAN; JONES, M.R; LEITH, I. D.; MORRISON, E.; M. COYLE; PROOST, R.; PEETERS, A. N. M.; LEMON, E.; FRELINK, T.; BRABAN, C. F.; NEMITZ, E.; CAPE, J. N. Water soluble aerosols and gases at a UK background site – Part 1: Controls of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol composition. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, p. 8131–8145, 2015.

TWOMEY, S. Influence of pollution on shortwave albedo of clouds. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 34, p. 1149-1152, 1977.

U.S. EPA. AIR QUALITY CRITERIA FOR PARTICULATE MATTER (Final Report, Oct 2004). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA 600/P-99/002aF-bF, 2004. Disponível em: <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=87903>. Acessado em setembro de 2019.

UN - Report Towards a pollution-free planet. Report of the Executive Director. United Nations Environment Assembly of the **United Nations Environment Programme** Third session. Nairobi, 4-6 December 2017. Disponível em: [https://digitallibrary.un.org/record/1478540/files/A\\_72\\_25-EN.pdf](https://digitallibrary.un.org/record/1478540/files/A_72_25-EN.pdf). Acessado em agosto de 2019.

URBANČOK, D.; PAYNE, A.J.R.; WEBSTER, R.D. Regional transport, source apportionment and health impact of PM 10 bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Singapore's atmosphere. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 984-993, 2017.

USTYUGORA, E.; ZEMAN, V.; DHANWADA, C.; BETTZ, L. A. Nitrate/nitrite alter human lymphocyte proliferation and cytokine production. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 43, p. 270-276, 2002.

VIANA, M., KUHLBUSCH, T.A.J., QUEROL, X., ALASTUEY, A., HARRISON, R.M., HOPKE, P.; WINIWARTER, W.; PRÉVÔT, A.S.H.; HUEGLIN, C.; BLOEMEN, H.; WÄHLIN, P.; VECCHI, R.; MIRANDA, A.I.; KASPER-GIEBL, A.; MAENHAUT, W.; HITZENBERGER, R. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, v. 39, p. 827-849, 2008.

VIM - **Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos fundamentais e gerais e termos associados** - 1ª edição luso-brasileira do VIM 2012 (JCGM 200:2012). Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim\\_2012.pdf](http://www.inmetro.gov.br/inovacao/publicacoes/vim_2012.pdf). Acessado em setembro de 2019.

VORMITTAG, E. M. P. A. A.; RODRIGUES, C. G.; MIRANDA, M. J.; CAVALCANTE, J. A.; COSTA, R. R.; CAMARGO, C. A.; SALDIVA, P. H. N. Avaliação do Impacto da Poluição Atmosférica no Estado de SP sob a visão da saúde. **Instituto Saúde e Sustentabilidade**, 2013 Disponível em: [www.saudeesustentabilidade.org.br](http://www.saudeesustentabilidade.org.br) Acesso maio de 2019

VORMITTAG, E., DELGADO, J. Relatório de poluição do ar durante a greve dos caminhoneiros no Brasil. **Instituto Saúde e Sustentabilidade**, p. 01-28, 2018. Disponível em: [www.saudeesustentabilidade.org.br](http://www.saudeesustentabilidade.org.br). Acesso maio de 2019

VORMITTAG, E.M.P.A., RODRIGUES, C.G., ANDRÉ, P.A., SALDIVA, P.H.N. Assessment and Valuation of Public Health Impacts from Gradual Biodiesel Implementation in the Transport Energy Matrix in Brazil. **Aerosol Air Quality and Research**, v. 18, p. 2375-2382, 2018.

VU, T.V., DELGADO-SABORIT, J.M., HARRISON, R.M., Review: Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 114-132, 2015.

WANG, F.; GUO, Z.; LIN, T.; HU, L.; CHEN, Y.; ZHU, Y. Characterization of carbonaceous aerosols over the East China Sea: The impact of the East Asian continental outflow **Atmospheric Environment**, v. 110, p. 163-173, 2015.

WANG, H.; ZHU, B.; SHEN, L.; KANG, H.; Size distributions of aerosol and water-soluble ions in Nanjing during a crop residual burning event. **J. Environmental Science**, v. 24, p. 1457-1465, 2012.

WARD, M.; CERHAN, H.; COLF, J.R. HARLAGE, P. Risk of non-Hodgkin lymphoma and nitrate and nitrite from drinking water and diet. **Epidemiology**, v. 17, p. 375-382, 2006.

WATSON, J.G.; CHOW, J.C.; HOUCK, J.E. PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in northwestern Colorado during 1995. **Chemosphere**, v. 43, p. 1141–1151, 2001.

WEIJING, Z.; CHENG, W., HILL, J.; HE, Y.; TAO, B.; MAO, Z.; WU, W. A missing link in the estuarine nitrogen cycle? Coupled nitrification-denitrification mediated by suspended particulate matter. **Scientific Reports**, v. 8, Article number: 2282, 2018.

WEINBRUCH, S.; VAN AKEN P., EBERT, M.; THOMASSEN, Y.; SKOGSTAD, A.; CHASHCHIN, V.P.; NIKONOV A. The heterogeneous composition of working place aerosols in a nickel refinery: a transmission and scanning electron microscope study. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, 344-350, 2002.

WHO - World Health Organization. Air Quality Guidelines - Global Update 2005 Copenhagen: **WHO**, 2006. Disponível em: [https://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/outdoorair\\_aqg/e](https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/e). Acessado em julho de 2019.

WHO, 2013b. In: Europe, W.R.O.F. (Ed.), Review of Evidence on Health Aspects of Air Pollution - REVIHAAP Project. **WHO Regional Office for Europe**, Copenhagen, Denmark, p. 26.

WIEDENSOHLER, A., ANDRADE, M., WEINHOLD, K., MÜLLER, T., BIRMILI, W., VELARDE, F.; MORENO, I; FORNO, R.; SANCHEZ, M.F.; LAJ, P.; GINOT, P.; WHITEMAND, D.N.; KREJCI, R.; SELLEGRI, K.; REICHLERJ, T. 2018. 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**, v. 194, p.158–169, 2018.

WILLIAMS, G. The Assessment of the Economic Role of Measurements and Testing in Modern Society, **Pembroke College**, Oxford, 2002.

XU, C.G.; JIAO, L.; ZHANG, B.; ZHAO, S.; YUAN, M.; GU, Y.; LIU, JIAFENG; TANG, X. Spatial and Temporal Variability of the PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> Ratio in Wuhan, Central China. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 17, p. 741–751, 2017.

XU, L.; LINGASWAMY, A.P.; ZHANG, Y.; LIU, L.; WANG, Y.; ZHANG, JIAN; QIANLI, MA; LI, W. Morphology, composition, and sources of individual aerosol particles at a regional background site of the YRD, China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 77, p. 354-362, 354-362, 2019.

YAMASOE, M. A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A. H.; ALLEN, A. G. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water soluble species 5 and trace elements, **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 1641–1653, 2000.


YAO, X. H.; FANG, M.; CHAN, C. K.; HO, K. F.; LEE, S. C. Characterization of dicarboxylic acids in PM<sub>2.5</sub> in Hong Kong, **Atmospheric Environmental**, v. 38, p. 963–970, 2004.

YAO, X. H.; FANG M.; CHAN, C. K. Size distributions and formation of dicarboxylic acids in atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2099–2107, 2002a.

ZHANG, Y.; XIU, G.; WU, X.; MOORE, C.W.; WANG, J.; CAI, J.; ZHANG D.; SHI C.; ZHANG R. Characterization of mercury concentrations in snow and potential sources, Shanghai, China. **Science of Total Environmental**, v. 449, 434-442, 2013.

ZHANG, X.; CHEN, X.; ZHANG, X. The impact of exposure to air pollution on cognitive performance. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 37, p. 9193-9197, 2019. <https://doi.org/10.1073/pnas.1809474115>

## APÊNDICE A

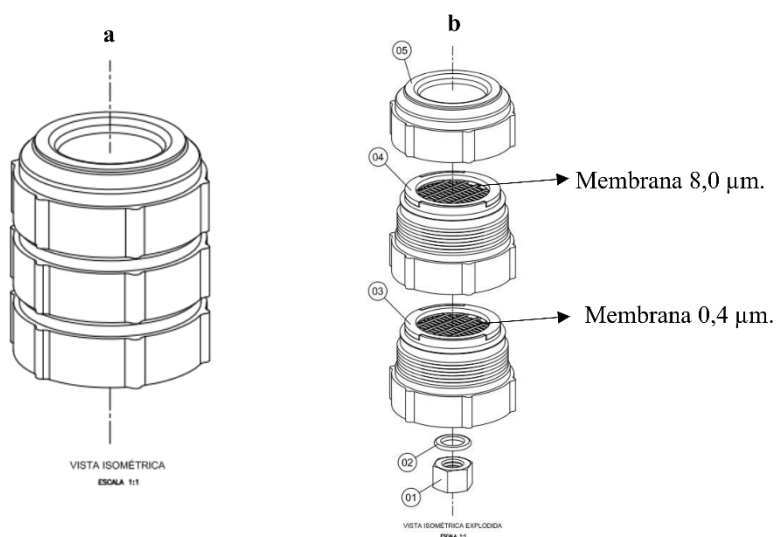
 <p>Departamento de Química Analítica - DQA</p>	<p>Página 1 de 4</p>	<p>IQ – UNESP</p> <p style="text-align: center;"><b>Procedimento de Coleta Amostrador Atmosférico Dicotômico Tipo Gent</b></p>
--	----------------------	--

### Procedimento Coleta





Início da coleta:

- Retirar a tampa do sistema de filtragem (*inlet*), conforme ANEXO 1;
- Retirar o porta filtros (SFU);
- Desrosquear o porta filtros;
- Pesquisar previamente os filtros 8  $\mu\text{m}$  e 0,4  $\mu\text{m}$ , (n=3) em balança analítica (5 casas);
- Em ambiente limpo (capela), com luvas e pinça, colocar as membranas sobre as malhas. No patamar inferior (peça nº 03) a membrana 0,4  $\mu\text{m}$  e no patamar superior (peça nº 04) membrana 8,0  $\mu\text{m}$ ; conforme indicado na **Figura 1 b**):

**Figura 1:** Visão isométrica – unidade de filtros empilhados (SFU), a) montado; b) desmontado






    <p>Departamento de Química Analítica - DQA</p>	Página 2 de 4	IQ – UNESP
<p><b>Procedimento de Coleta Amostrador Atmosférico Dicotômico Tipo Gent</b></p>		

- Montar o porta filtros;
- Colocar o porta filtros dentro do *inlet* e fechar o *inlet*;
- Encaixar a mangueira no porta-filtro;
- Colocar o *inlet* no suporte;
- Ligar a bomba;
- Anotar na Ficha de dados (conforme apresentado no ANEXO 2):
  - Volume descrito no medidor de volume (imediatamente após ligar a bomba);
  - Data e horário e demais observações;
- Verificar e se necessário ajustar a vazão no rotâmetro em 15/16 LPM.

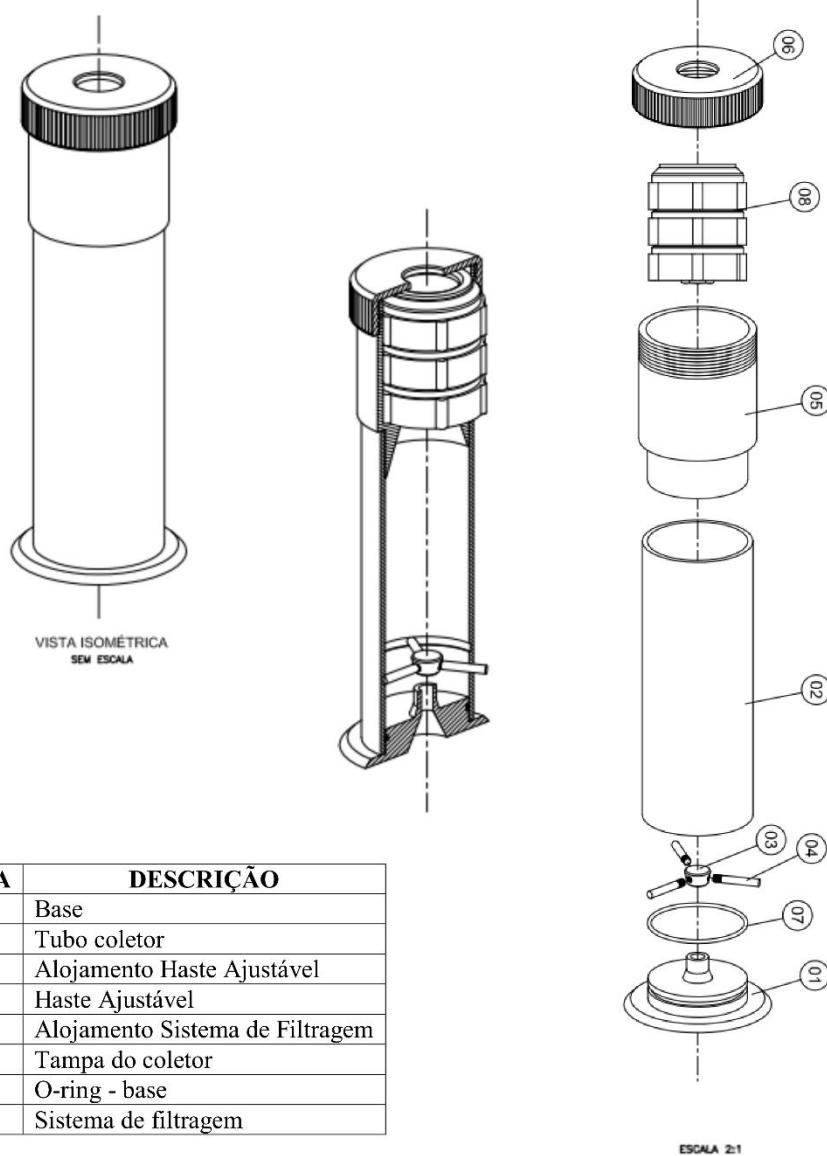
Término da coleta (após 12 ou 24h de amostragem):





- Anotar na Ficha de dados:
  - Data e horário;
  - Volume descrito no medidor de volume e observações;
- Desligar a bomba;
- Retirar o *inlet* do suporte;
- Retirar a mangueira do porta-filtro;
- Retirar a tampa do *Inlet* para retirar o porta-filtro;
- Desrosquear o porta filtros, retirando os filtros com pinça e luvas em ambiente limpo (capela);
- Identificar, pesar (n=3) e armazenar os filtros adequadamente;
- Seguir procedimento anterior para reiniciar a coleta;
- Em caso de interrupção da coleta, montar o porta-filtro;
- Colocar tampa do *inlet*;
- Guarda-lo em local adequado, juntamente aos demais equipamentos.

 <p>Departamento de Química Analítica - DQA</p>	<p>Página 3 de 4</p>	<p>IQ – UNESP</p> <p><b>Procedimento de Coleta Amostrador Atmosférico Dicotômico Tipo Gent</b></p>
--	----------------------	--

## ANEXO 1







## - Montagem Geral do Sistema



    <p>Departamento de Química Analítica - DQA</p>	<p>Página 4 de 4</p>	<p>IQ – UNESP</p>
<p><b>Procedimento de Coleta</b>  <b>Amostrador Atmosférico Dicotômico</b>  <b>Tipo Gent</b></p>		

## ANEXO 2

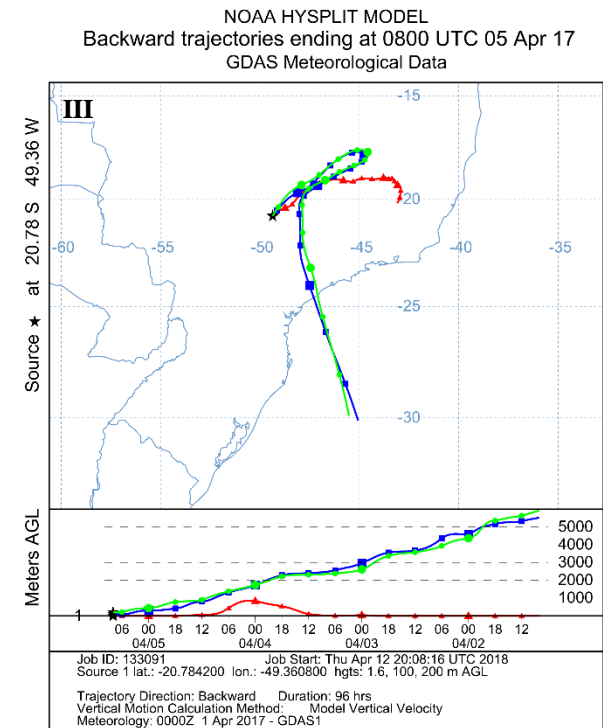
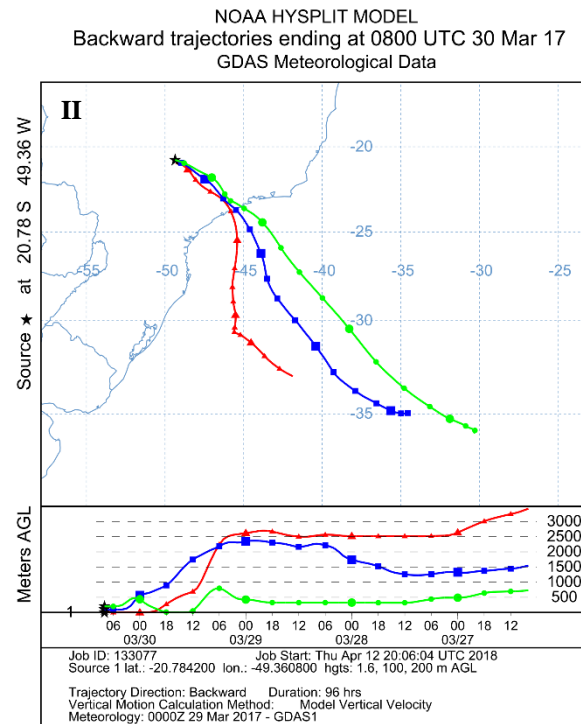
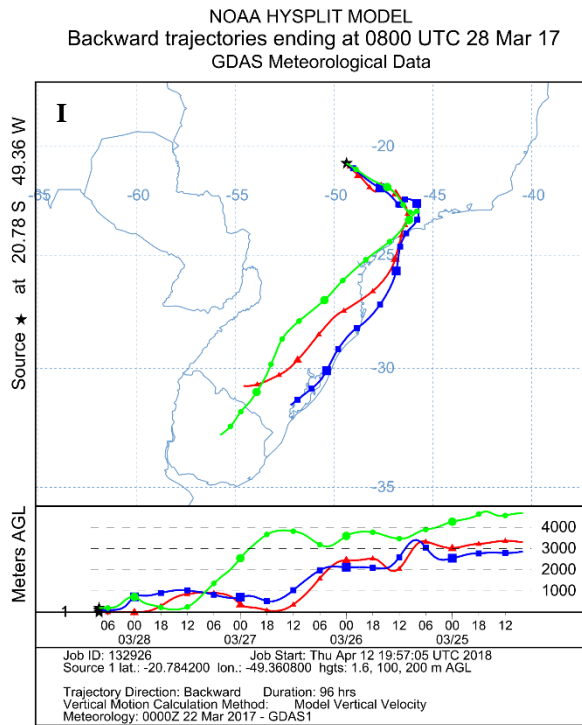
### FICHA DADOS

     	
<p><b>Amostrador tipo Gent – Cartão de dados</b></p> <p>Ponto de Coleta: _____</p> <p>Operador: _____</p> <p>Número dos Filtros: _____ Coleta: <input style="width: 40px;" type="text"/></p> <p><b>INÍCIO</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p> <hr/> <p><b>FINAL</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p>	<p><b>Amostrador tipo Gent – Cartão de dados</b></p> <p>Ponto de Coleta: _____</p> <p>Operador: _____</p> <p>Número dos Filtros: _____ Coleta: <input style="width: 40px;" type="text"/></p> <p><b>INÍCIO</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p> <hr/> <p><b>FINAL</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p>
<p><b>Amostrador tipo Gent – Cartão de dados</b></p> <p>Ponto de Coleta: _____</p> <p>Operador: _____</p> <p>Número dos Filtros: _____ Coleta: <input style="width: 40px;" type="text"/></p> <p><b>INÍCIO</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p> <hr/> <p><b>FINAL</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p>	<p><b>Amostrador tipo Gent – Cartão de dados</b></p> <p>Ponto de Coleta: _____</p> <p>Operador: _____</p> <p>Número dos Filtros: _____ Coleta: <input style="width: 40px;" type="text"/></p> <p><b>INÍCIO</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p> <hr/> <p><b>FINAL</b></p> <p>Data: ___/___/___ Hora: ___ h</p> <p>Volume: <input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/>,<input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/><input style="width: 20px;" type="text"/></p> <p>Observações: _____</p>

## APÊNDICE B

### Trajatórias Massas de Ar

**Figura 1B** – Retro trajetórias obtidas pelo modelo *HYSPLIT* NOAA, I- 28/03/17, II-30/03/17, III-05/04/17 - São José do Rio Preto



**Figura 2B** – Retro trajetórias obtidas pelo modelo *HYSPLIT* NOAA, I- 04/04/17, II-31/03/17, III- 08/05/17 – São José do Rio Preto

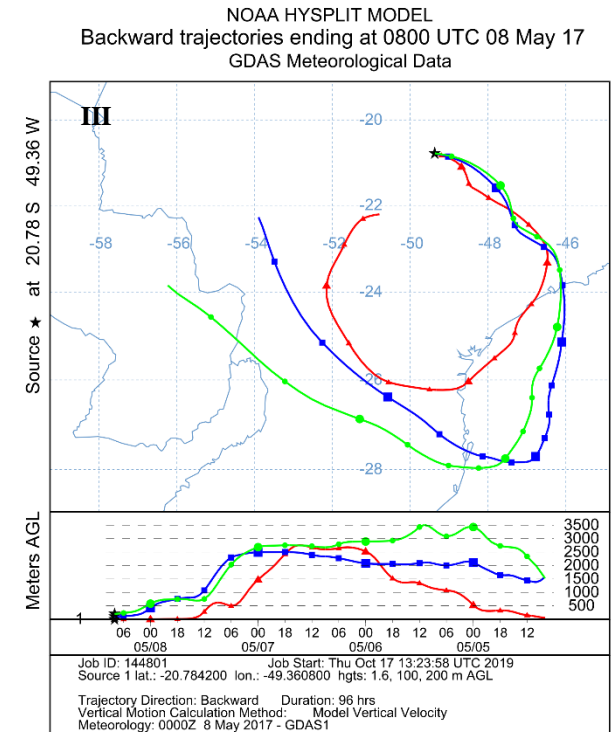
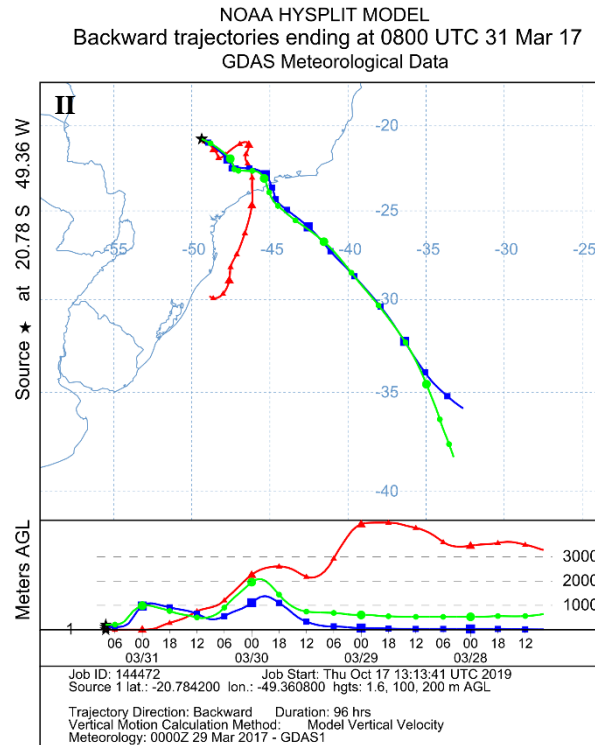
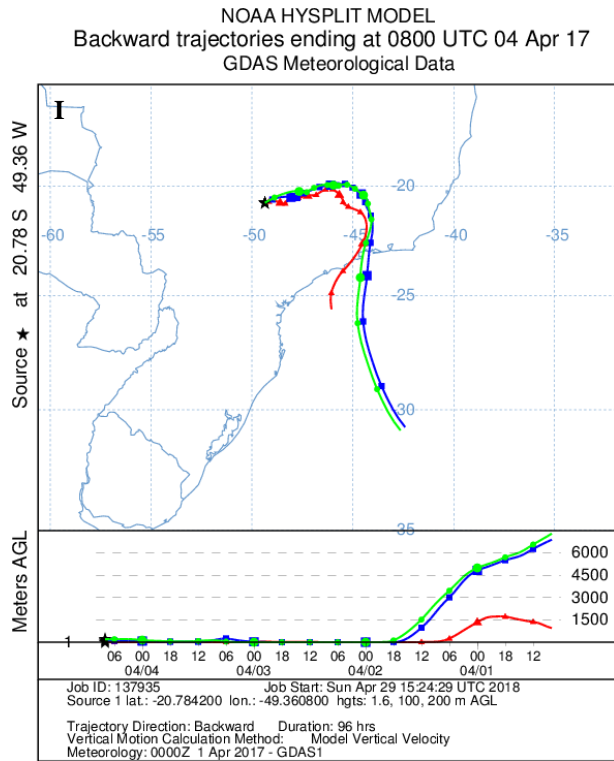
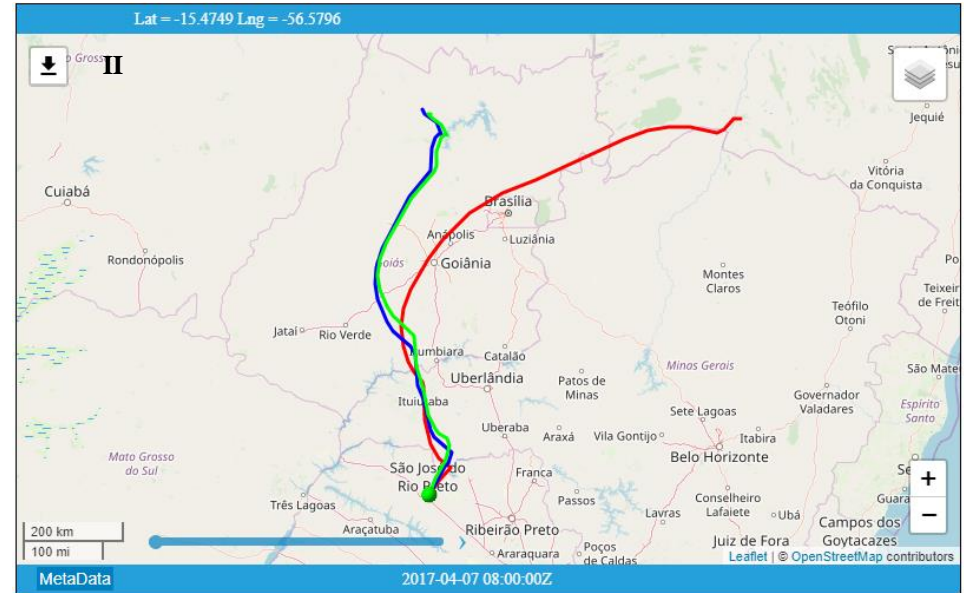
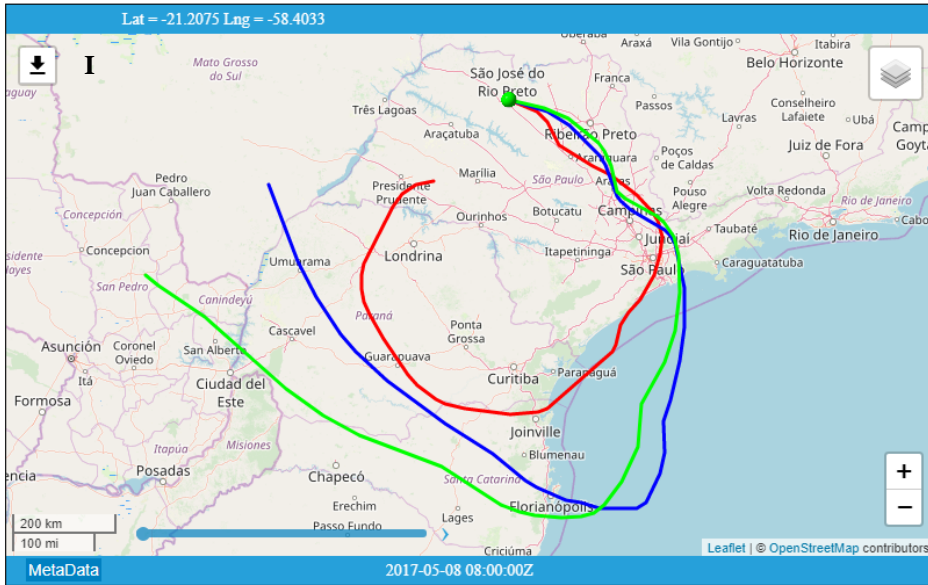


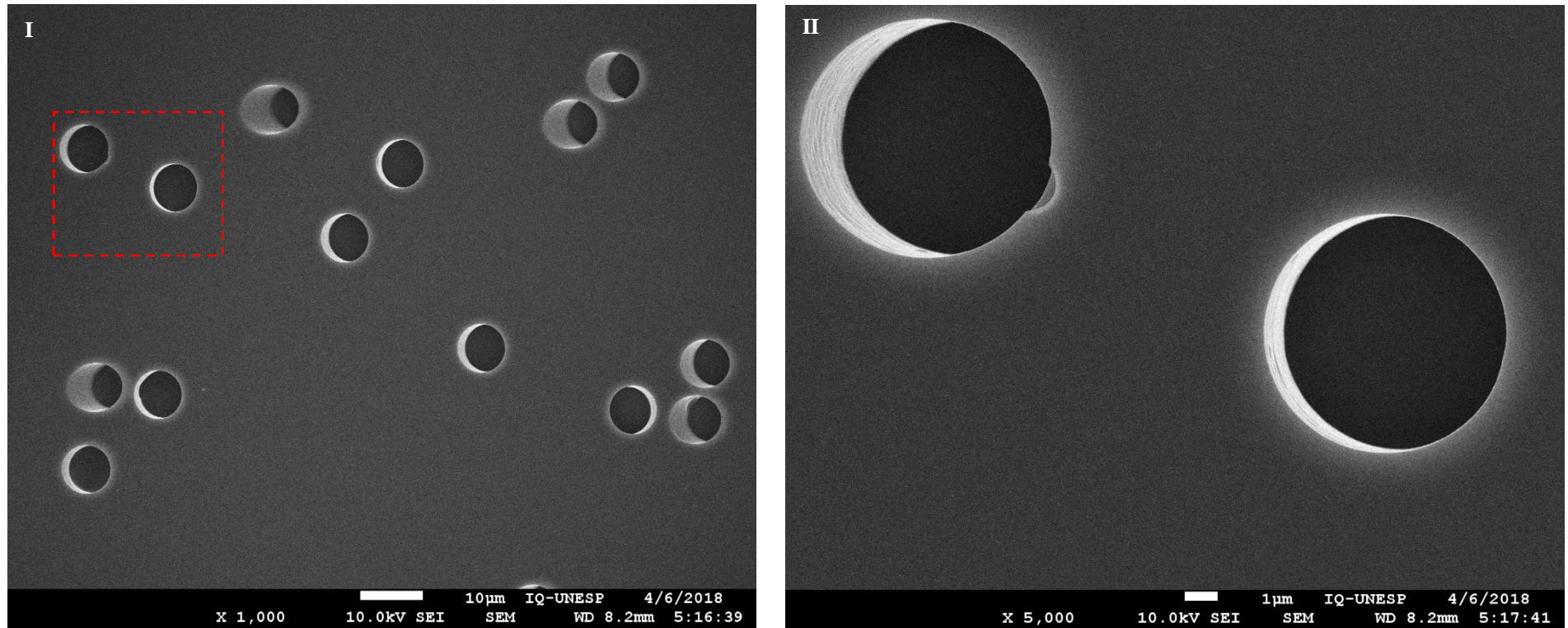
Figura 3B – Retro trajetórias obtidas pelo modelo HYSPLIT NOAA, I- 08/05/17, II- 07/04/17– São José do Rio Preto



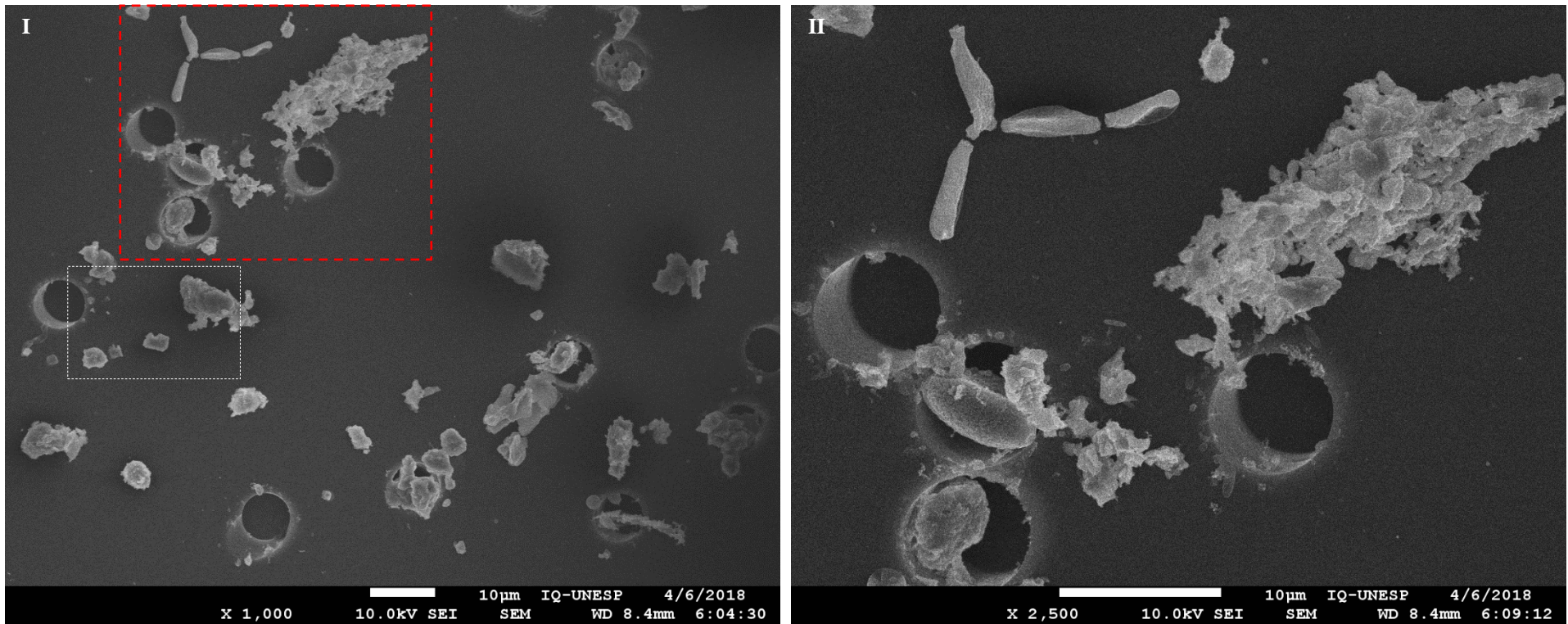
## APÊNDICE C

Imagens Microscopia Eletrônica de Alta resolução (MEV-FEG) - Fração Grosseira - PM<sub>10-2,5</sub>

**Figura 1C** – Filtro Branco – Filtro Nucleopore® porosidade 8,0 µm – diâmetro 47 mm, I- 1000x, retângulo tracejado, seleção aumento e II-5000 x.

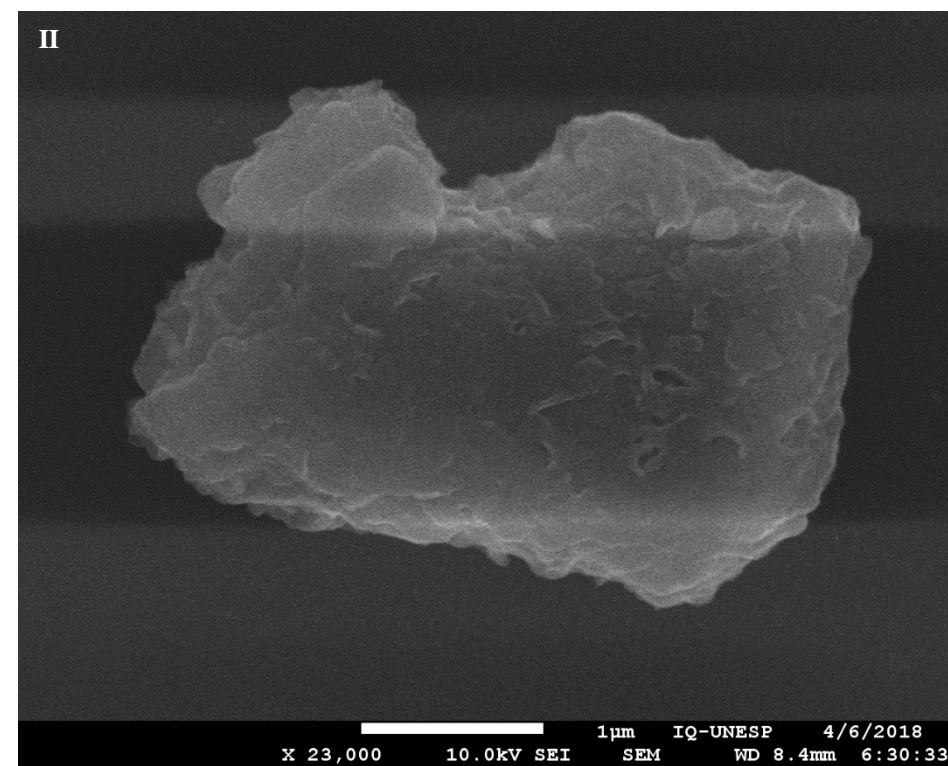
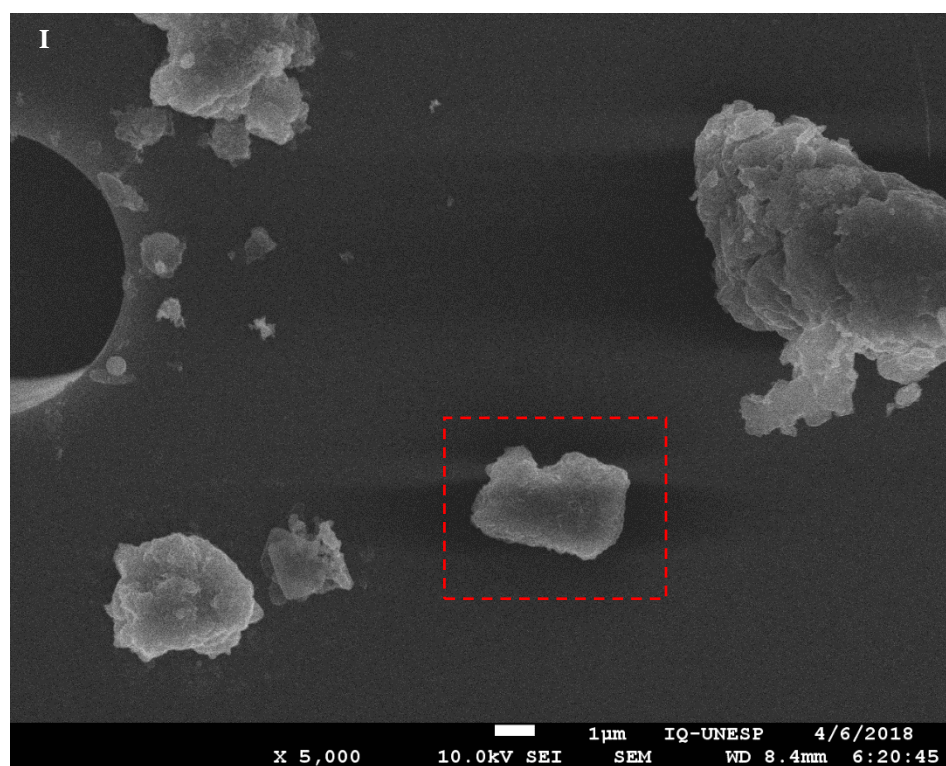


**Figura 2C** – Amostra fração grosseira ( $PM_{10-2,5}$ ), 19/04, I- 1000x – retângulo tracejado branco região escolhida para aumento (Fig 3C-I), e II-2500 x oriundo do retângulo tracejado vermelho,





**Figura 3C** – Amostra fração grosseira (PM<sub>10-2,5</sub>), 19/04, I- 5 000x - oriunda da região delimitada pelo retângulo branco – Fig., retângulo tracejado na Fig 2C, II-23 000 x, oriunda da região delimitada (I) pelo quadrado vermelho.



**APÊNDICE D**

Imagens Microscopia Eletrônica de Alta resolução (MEV-FEG) - Fração Fina - PM<sub>2,5</sub>

**Figura 1D** – Filtro Branco – Filtro Nucleopore® porosidade 0,4 µm – diâmetro 47 mm, I- 10 000x, retângulo tracejado, seleção aumento e II-25 000 x.

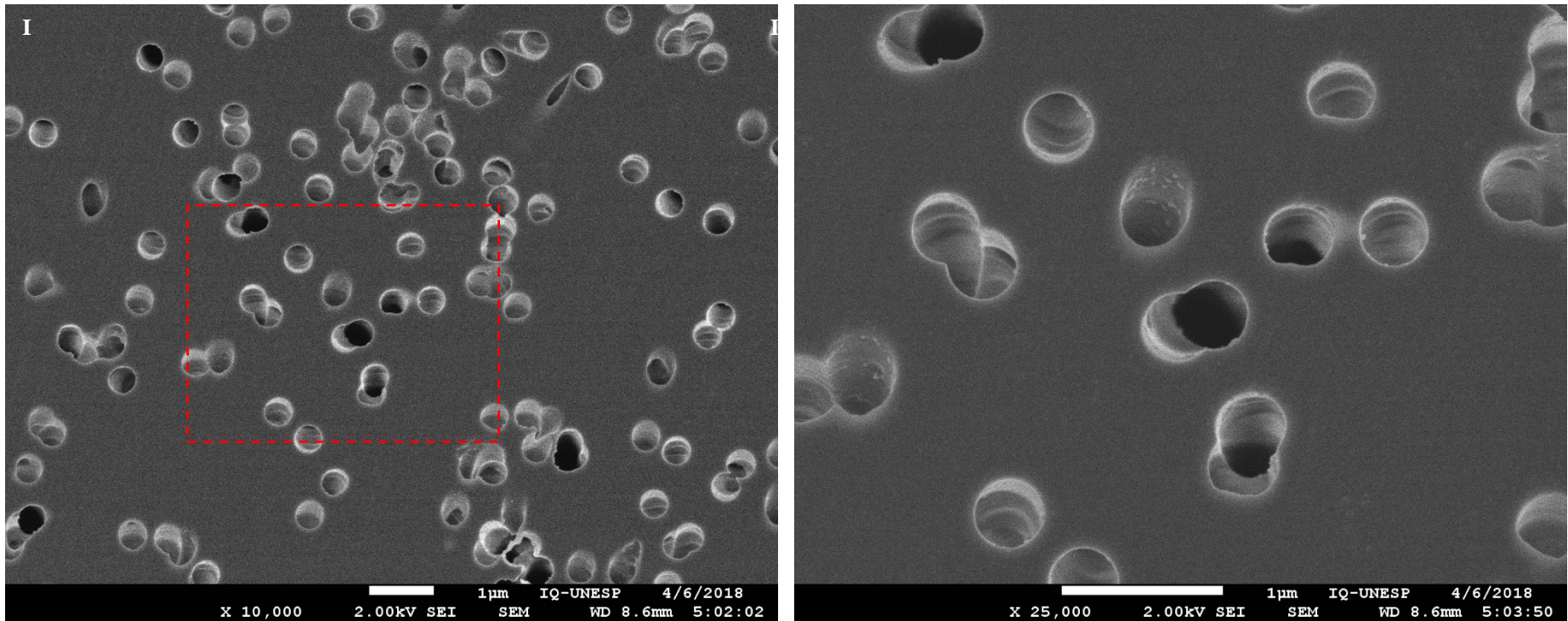
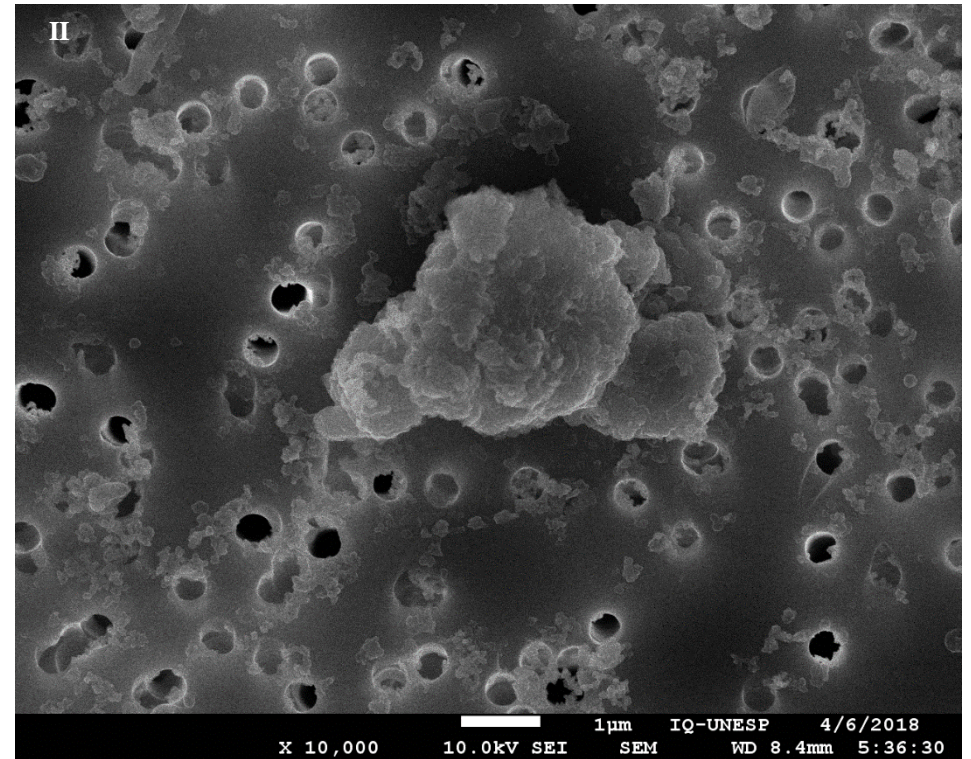
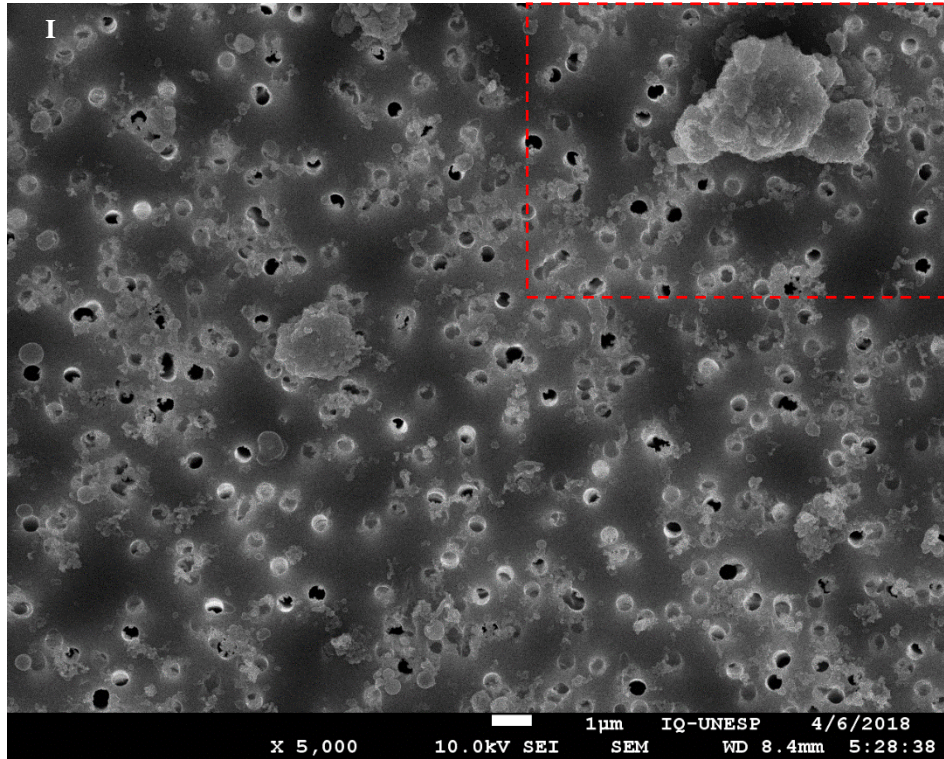
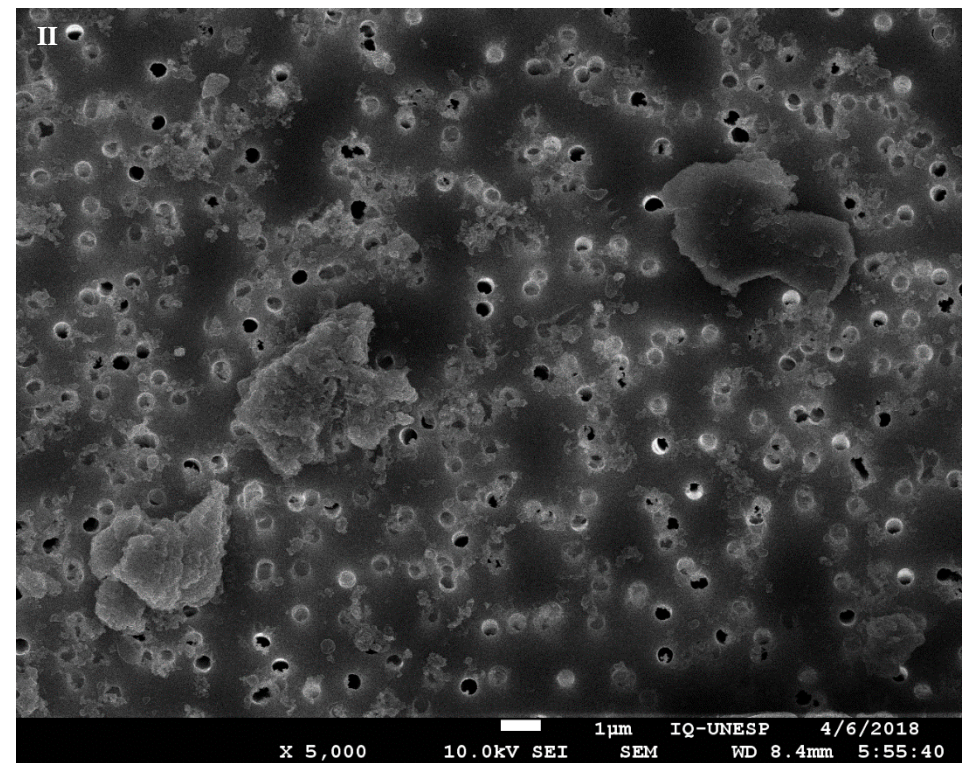
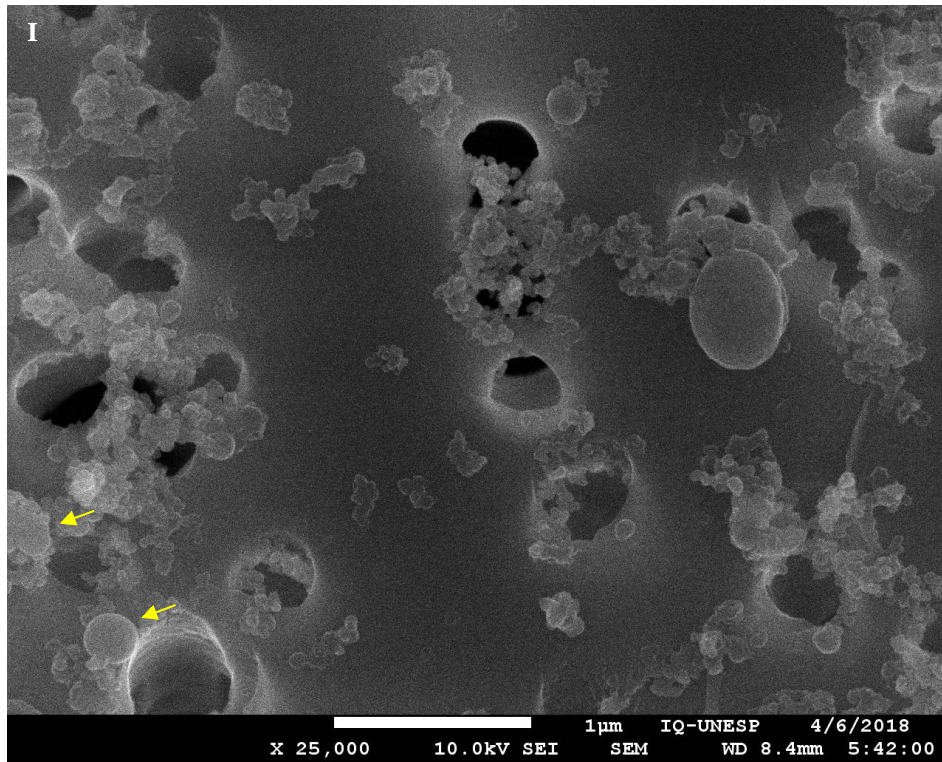


Figura 2D– Amostra fração fina ( $PM_{2.5}$ ), 03/05, I- 5 000x, retângulo tracejado, seleção aumento e II-10 000 x.

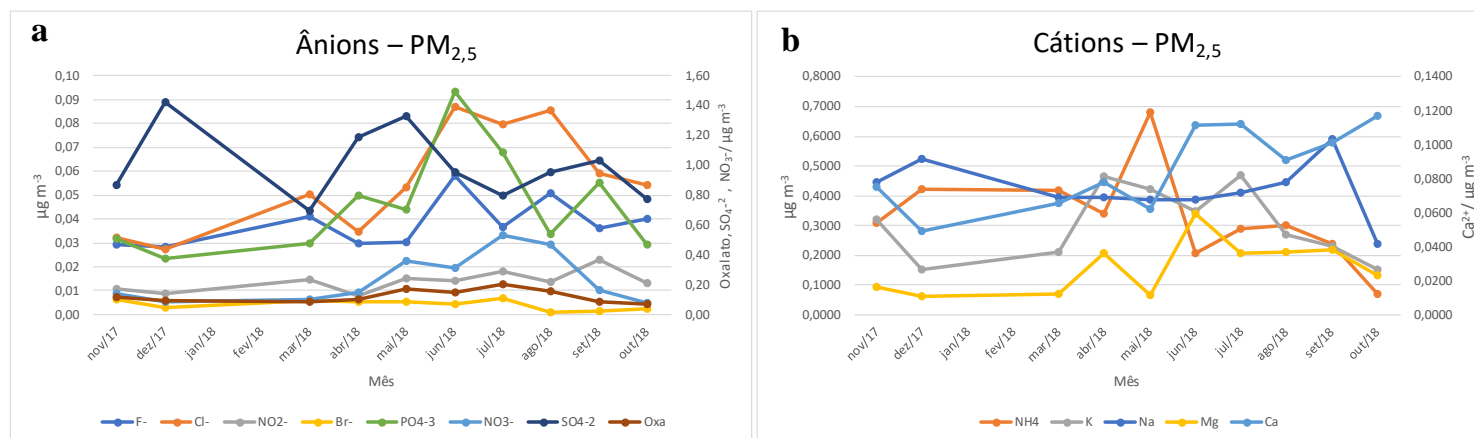


**Figura 3D** – Amostra fração fina (PM<sub>2,5</sub>), 03/05, I- 25 000x, retângula tracejado, seleção aumento e II-5 000 x.

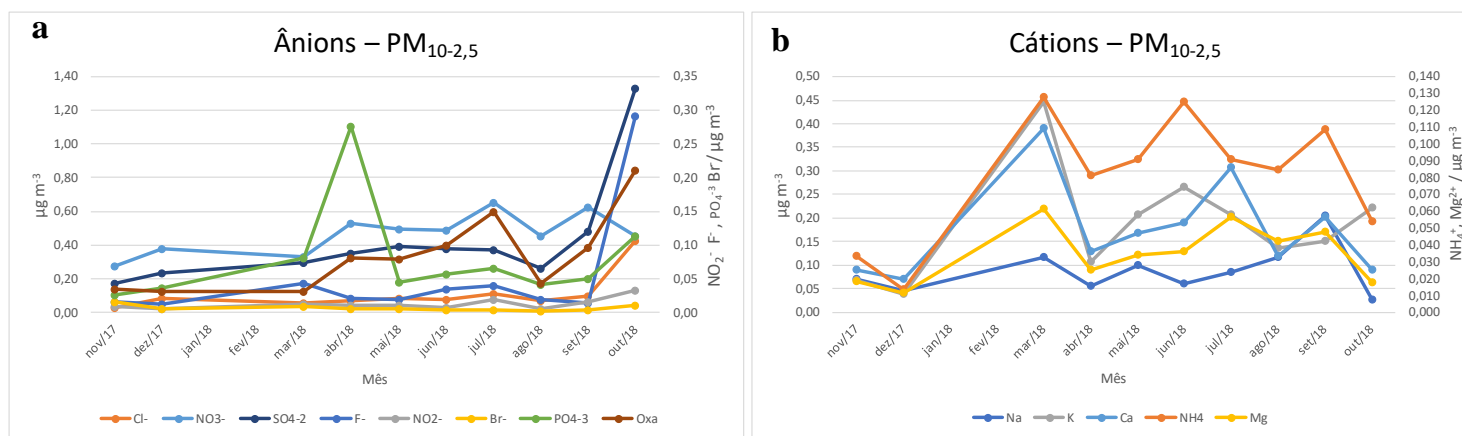


## APÊNDICE E

**Figura 1E** - Médias mensais para os componentes iônicos: a) ânions e b) Cátions – Fração  $PM_{2,5}$  - Araraquara



**Figura 2E** - Médias mensais para os componentes iônicos: a) ânions e b) Cátions – Fração  $PM_{10-2,5}$  - Araraquara

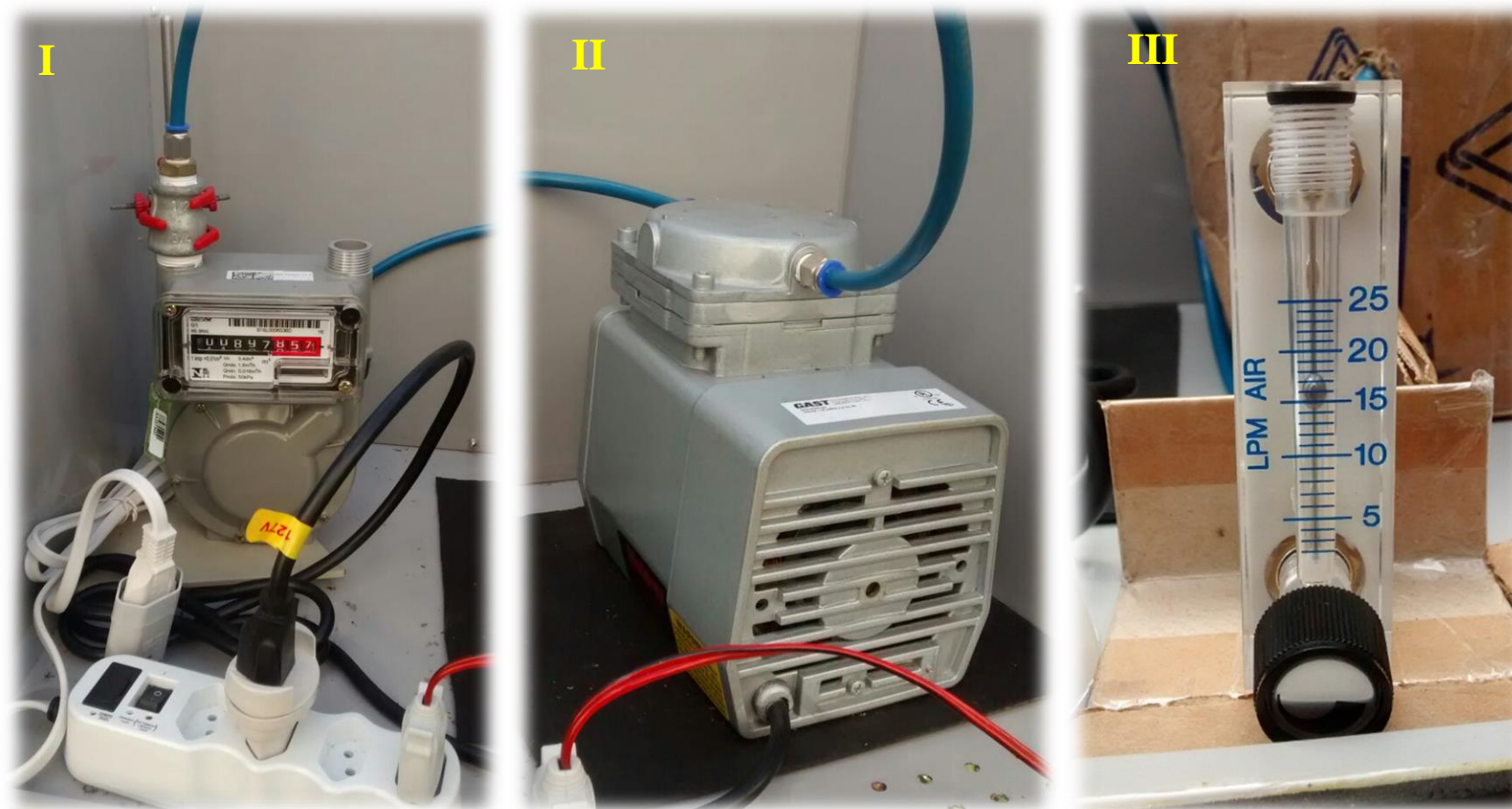


## APÊNDICE F

**Figura 1F:** Amostrador – Equipamento completo



**Figura 2F** - Amostrador – Componentes: **1-** Medidor de gás diafragma – LAO G1; **2-** Bomba de Vácuo Gast - DOA 722-AA; **3-** Medidor de Vazão Ômega - FL-2015 (Rotâmetro)



**Figura 3F**– Amostrador dicotômico do Tipo *Gent*. **I**- Amostrador completo; **II**- amostrador desmembrado; **III** – Alojamento da unidade de filtros empilhados (SFU); **IV**- SFU; **V**- SFU desmontado; **VI**- Vista interna inlet (pastilha pré-impactação)





## ANEXO 1

**Figura A** – Dados obtidos da CETESB da estação de São José do Rio Preto; A- radiação global (RADG) e concentração de O<sub>3</sub>; b) Umidade relativa (UR) e concentração de ozônio e c) Concentração de O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub>

