

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 Fertonani

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

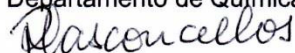
COORIENTADORA: CRISTINA MARIA ROQUE RAMIRO DE OLIVEIRA

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



Profª. Drª. CRISTINA MARIA ROQUE RAMIRO DE OLIVEIRA

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



Profª. Drª. PÉROLA DE CASTRO VASCONCELOS

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



Profª. Drª. 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: Dedicação exclusiva.
- (2013 – 2015): Vínculo: Bolsista, Enquadramento Funcional: Bolsista Pós-Graduação - Mestrado, Carga horária: 40, Regime: Dedicação 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: Dedicação 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 Sanduíche¹ 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): Estágio² 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.

¹ 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

² 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 (PM₁₀ AND PM_{2.5}) 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

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-Strutural 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
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-poluente-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 - Teknik's do Brasil Equipamentos Hospitalares e Laboratoriais Eireli - ME
2. Franzin, B. T.; Damaceno, A. J. ; Fertonani, 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 Igor Andrioli Satin, trabalho intitulado: “Análise da fotodegradação do corante azul de metileno com argila modificada e TiO_2 ”, 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 Ambientais – 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 Ferttonani, 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. Fertonani, F. L. ; Matos, J. R. ; Franzin, B. T.; Damaceno, A. J. ; Guizellini, 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. ; Fertonani, 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. Fertonani, 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-hidroquinolina 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.

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 .
3. (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.
4. (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.
5. (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.
6. (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

1. I Encontro de Metrologia e Examinologia em Química – IEMEQ – 25 a 27 de outubro de 2020, Função: Co-coordenador da Comissão Organizadora Brasileira.
2. 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;
3. 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.
4. 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 capacitação 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 Fertonani, 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, elemental (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^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, 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^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), 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 elemental 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 (PM₁₀ and PM_{2.5}) 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 PM₁₀, and 11 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 17 $\mu\text{g m}^{-3}$, for PM_{2.5}, 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_{10-2.5} fraction were associated with long-distance transportation, and Zn in PM_{2.5}, 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^{2+} , K^{+} , Na^{+} , NH_4^{+} , Mg^{2+} , and anions SO_4^{2-} , NO_3^{-} , PO_4^{3-} , Cl^{-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, F^{-} , NO_2^{-} , Br^{-} . In Rio Preto, the water-soluble is on average 8.1% of the mass of PM_{10-2.5}, and 20.8% of PM_{2.5}, while for Araraquara 10.2% and 17.2%, respectively. Sulfate was dominant, except for PM_{2.5} (Araraquara), which nitrate represented 27.5% of the water-soluble content. In Rio Preto, sulfate count to 34.7% and 65.5% in PM_{10-2.5} and PM_{2.5}, respectively, and 41.8% in PM_{10-2.5} in Araraquara. The predominance of mineral sources in the PM_{10-2.5} (K^{+} ; Ca^{2+} , SO_4^{2-} , and NO_3^{-}) and anthropogenic in the PM_{2.5} (NH_4^{+} , K^{+} , SO_4^{2-} , NO_3^{-} , and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) 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_4^{2-} , on the other hand, Araraquara presented higher concentrations of NH_4^{+} . 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: PM₁₀, PM_{2.5}, PM_{10-2.5}, WD-XRF, MEV-FEG-EDS, water soluble fraction

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Infográfico de comparação do tamanho do material particulado.....	36
Figura 2 – Esquema de classificação do material particulado inalável.	37
Figura 3 – Gráfico comparativo das legislações vigentes para os parâmetros a) PM_{10} e b) $PM_{2,5}$	44
Figura 4 - Esquema do sistema de amostragem completo	49
Figura 5 - Mapa do estado de São Paulo – locais de coleta	50
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).	51
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.	52
Figura 8 - Esquema de divisão de filtros e armazenamento dos filtros.....	54
Figura 9 – Cromatógrafo Iônico – Dionex DX 500	55
Figura 10 – Cromatógrafo Iônico – Metrohm 881 Compact IC pro	56
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).	59
Figura 12 - filtros pós coletas, alojados em placas de Petri.....	60
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	61
Figura 14 - Distribuição relativa médias dos principais componentes inorgânicos, filtros brancos a) $PM_{2,5}$ e b) $PM_{10-2,5}$	64
Figura 15 - Distribuição média relativa dos principais componentes das frações: (a) $PM_{10-2,5}$; (b) $PM_{2,5}$	65
Figura 16 – PCA: Gráfico de <i>loadings</i> . (a) $PM_{10-2,5}$; (b) $PM_{2,5}$. WS: velocidade do vento; T: temperatura; RH:	65
Figura 17 – Correlação das concentrações relativas de Silício e Alumínio da fração grosseira $MP_{10-2,5}$	66
Figura 18 – Dendograma (HCA) – fração grosseira $PM_{10-2,5}$	67

Figura 19 - Correlação das concentrações relativas de Enxofre e Alumínio da fração grosseira MP _{10-2,5}	68
Figura 20 - Correlação da concentração relativa de enxofre (S) e alumínio (Al) na fração MP _{2,5}	69
Figura 21 - Dendograma (HCA) – fração PM _{2,5}	69
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.	70
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.	71
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.	71
Figura 25 – Perfil dos principais elementos da fração fina (PM _{2,5})	72
Figura 26 - Perfil dos principais elementos da fração grosseira (PM _{10-2,5})	72
Figura 27 - PM _{2,5} – Gráfico de scores: PC1 vs PC2 obtido para todas as variáveis do estudo.	73
Figura 28 - PM _{10-2,5} - Gráfico de scores: PC1 vs PC2 obtido para todas as variáveis do estudo.	73
Figura 29 - Filtro branco, 0,4 µm (PM _{2,5}), visualização dos poros: I- Microscopia eletrônica de alta resolução – MEV-FEG e II – EDS da região delimitada pelo quadrado laranja.	74
Figura 30 - Filtro branco, 8,0 µm (PM _{10-2,5}), I- Microscopia eletrônica de alta resolução – MEV-FEG e II – EDS - região delimitada pelo quadrado laranja.....	74
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. ..	75
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.	76
Figura 33 – Imagens MEV-FEG da amostra de fração PMP _{10-2,5} de 19/04/2017 e II – Espectros EDS, regiões delimitadas pelos retângulos A- amarelo, B-azul e C- vermelho.	78
Figura 34 – I- Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM _{2,5} de 03/05/2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo.....	79
Figura 35 - Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM _{2,5} de 03 de maio de 2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo	79

Figura 36 - Imagens MEV-FEG da amostra de fração PM _{2,5} de 03 de maio de 2017 e II – Espectros EDS, região delimitada pelo retângulo amarelo	80
Figura 37 - I: Imagem MEV-FEG da amostra não mineral da fração (PM _{2,5}) 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
Figura 38 – Médias das recuperações nos ânions nos padrões 1 a 4.....	87
Figura 39 - Médias das recuperações nos cátions nos padrões 1 a 4.....	88
Figura 40 - Perfil temporal dos cátions da fração PM _{10-2,5} de S. J. do Rio Preto: a) Na ⁺ , b) NH ₄ ⁺ , c) K ⁺ , d) Mg ²⁺ e e) Ca ²⁺	89
Figura 41 - Correlação das concentrações de Na ⁺ com a) Mg ²⁺ e b) NO ₃ ⁻ - PM _{10-2,5}	90
Figura 42 – Correlação das concentrações dos cátions NH ₄ ⁺ vs Mg ²⁺ - PM _{10-2,5}	90
Figura 43 - Correlação das concentrações de Ca ²⁺ vs Mg ²⁺ - PM _{10-2,5}	91
Figura 44 - Perfil temporal dos ânions da fração 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 ₂ O ₄ ²⁻	92
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.....	94
Figura 46 - Correlação das concentrações de Fluoreto vs Cloreto - PM _{10-2,5}	94
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.....	94
Figura 48 – Perfil comparativo das concentrações de NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ e NO ₃ ⁻ – fração PM _{10-2,5} .	95
Figura 49 - Perfil temporal dos cátions da fração PM _{2,5} de S. J. do Rio Preto: a) Na ⁺ , b) NH ₄ ⁺ , c) K ⁺ , d) Mg ²⁺ e e) Ca ²⁺	96
Figura 50 - Correlação das concentrações de F ⁻ vs Cl ⁻ - PM _{2,5}	97
Figura 51 - Correlação das concentrações de K ⁺ com a) Ca ²⁺ e b) Mg ²⁺ - PM _{2,5}	97
Figura 52 - Correlação das concentrações Cálcio com a) Mg ²⁺ e b) Na ⁺ - PM _{2,5}	98
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 f) C ₂ O ₄ ²⁻	99
Figura 54 – Desenho esquemático das reações de formação dos aerossóis secundários de sulfato, nitrato e amônio.	100
Figura 55 - Perfil comparativo das concentrações de NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ e NO ₃ ⁻ – fração PM _{2,5}	102
Figura 56 – Perfil comparativo da concentração de a) NO ₃ ⁻ e o gás NO ₂ ; b) SO ₄ ²⁻ e Ozônio e c) NO ₃ ⁻ e O ₃ – concentração dos gases obtidas da CETESB – plataforma QUALAR	102
Figura 57 – Perfil das concentrações de NO ₂ ⁻ na fração fina e grosseira	104

Figura 58 – Composição média da fração grosseira – componentes da fração hidrossolúvel	106
Figura 59 - Composição média da fração fina – componentes da fração hidrossolúvel	106
Figura 60 – Distribuição média da fração grosseira $PM_{10-2,5}$ – cátions e ânions.....	107
Figura 61 - Distribuição média da fração grosseira $PM_{10-2,5}$ – cátions e ânions.....	108
Figura 62 - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores e radiação ultravioleta e solar global -fração grosseira $PM_{10-2,5}$	109
Figura 63 - 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
Figura 64 - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores - fração grosseira $PM_{10-2,5}$	112
Figura 65 - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos, concentração de gases precursores - fração fina $PM_{2,5}$	114
Figura 66 - Gráfico do fator de neutralização distribuição temporal no período de coleta...	115
Figura 67 - Médias mensais para os componentes iônicos: a) ânions e b) Cátions – Fração $MP_{2,5}$	116
Figura 68 - Médias mensais para os componentes iônicos: a) Ânions e b) Cátions – Fração $PM_{10-2,5}$	117
Figura 69 – Controle do tempo de coleta – 2ª campanha – Araraquara- IQ	118
Figura 70 - 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
Figura 71 – Comparação da concentração mássica obtida com o Amostrador Gent vs CETESB	123
Figura 72 - Gráfico de correlação de concentração de PM_{10} – Dados do amostrador Gent vs CETESB	123
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.....	125
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...	126
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	127

Figura 76 - Amostra representativa fração $PM_{10-2,5}$, 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	128
Figura 77 - Amostra representativa da fração $PM_{10-2,5}$, 04/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	128
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.....	129
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.....	129
Figura 80 - 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.....	130
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.	131
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	131
Figura 83 - Amostra de fragmentos vegetais fração $PM_{10-2,5}$, 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela.....	132
Figura 84 - Amostra fração $PM_{10-2,5}$, 17/julho/2018. I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelo retângulo azul (A).....	132
Figura 85 – Amostra da 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	133
Figura 86 - Amostra representativa da fração $MP_{2,5}$, 17/julho/2018: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela, B-vermelha.....	135
Figura 87 - Amostra representativa da fração $MP_{2,5}$, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG, II- Espectro de EDS obtido na região indicadas pelo quadrado amarelo.....	136
Figura 88 - Amostra representativa da fração $MP_{2,5}$, 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
Figura 89 - Amostra representativa da fração $MP_{2,5}$, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha....	138
Figura 90 - Amostra representativa da fração $PM_{2,5}$, 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha....	139

Figura 91 - Amostra representativa da fração PM _{2,5} , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pelas miras: A- amarela e B-vermelha....	139
Figura 92 - Amostra representativa da fração PM _{2,5} , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela.....	140
Figura 93 - Amostra representativa da fração PM _{2,5} , 23/novembro/2017: I- Imagens MEV-FEG II- Espectro de EDS obtido nas regiões indicadas pela mira A- amarela.....	140
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®.....	141
Figura 95 - Médias das recuperações nos ânions nos padrões 1 a 4.....	145
Figura 96 - Médias das recuperações nos cátions nos padrões 1 a 4.....	145
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⁺	147
Figura 98 - Correlação das concentrações de Na ⁺ com a) Mg ²⁺ e b) Ca ²⁺ - PM _{10-2,5}	148
Figura 99 - Correlações do cátion NH ₄ ⁺ com a) K ⁺ , b) Mg ²⁺ e c) Ca ²⁺ – PM _{10-2,5}	148
Figura 100 - Perfil diário comparativo cátions Ca ²⁺ e K ⁺ – PM ₁₀₋₂	149
Figura 101 - Correlação das concentrações de Ca ²⁺ vs Mg ²⁺ - PM _{10-2,5}	149
Figura 102 - Perfil temporal dos ânions da fração 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 f) C ₂ O ₄ ²⁻	151
Figura 103 - Perfil temporal dos cátions da fração PM _{2,5} de Araraquara: a) Na ⁺ , b) NH ₄ ⁺ , c) K ⁺ , d) Mg ²⁺ e e) Ca ²⁺	153
Figura 104 – Correlação das Concentração de Na ⁺ e Ca ²⁺ – fração PM _{2,5}	154
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.	155
Figura 106 - Correlação das Concentração de SO ₄ ²⁻ e NH ₄ ⁺ – fração PM _{2,5}	156
Figura 107 - Perfil temporal dos ânions da fração PM _{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 f) C ₂ O ₄ ²⁻	157
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.	161
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.....	161
Figura 110 - Composição média da fração grosseira PM _{10-2,5} – componentes da fração hidrossolúvel.....	162

Figura 111 - Composição média da fração fina $PM_{2,5}$ – componentes da fração hidrossolúvel	163
Figura 112 - Distribuição média da fração grosseira $PM_{10-2,5}$ – cátions e ânions.....	164
Figura 113 - Distribuição média da fração fina $PM_{2,5}$ – cátions e ânions	164
Figura 114 - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos e concentração de gases precursores -fração grosseira $PM_{10-2,5}$	166
Figura 115 - Gráfico PCA – correlação fração hidrossolúvel com dados meteorológicos e concentração de gases precursores -fração grosseira $PM_{10-2,5}$	167
Figura 116 – Gráfico da distribuição diária do fator de neutralização	169
Figura 117 – Gráfico distribuição da média mensal do fator de neutralização – campanha Araraquara	170
Figura 118 - 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

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

Tabela 17 - Estatística geral do perfil massivo e dados meteorológicos no período de amostragem.....	121
Tabela 18 - Resumo estatístico das concentrações de PM ₁₀ , obtidas no presente estudo e pela CETESB	122
Tabela 19 – Parâmetros das curvas analíticas dos ÂNIONS estudados na campanha de Araraquara	142
Tabela 20 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados na campanha de Araraquara, expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$	142
Tabela 21 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos ânions estudados na campanha de Araraquara, expressos em $\mu\text{g m}^{-3}$	143
Tabela 22 - Parâmetros das curvas analíticas dos CÁTIONS estudados na campanha de Araraquara - $\mu\text{g L}^{-1}$	143
Tabela 23 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONS estudados na campanha de Araraquara, expressos em $\mu\text{g L}^{-1}$	144
Tabela 24 - Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) dos CÁTIONS estudados na campanha de Araraquara, expressos em $\mu\text{g m}^{-3}$	144
Tabela 25 - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira – PM _{10-2,5} - $\mu\text{g m}^{-3}$	146
Tabela 26 - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração grosseira – PM _{10-2,5} - $\mu\text{g m}^{-3}$	150
Tabela 27 – Análise de correlação dos ânions, fração PM _{10-2,5}	150
Tabela 28 - Resumo estatístico da concentração média dos cátions da fração grosseira – PM _{10-2,5} - $\mu\text{g m}^{-3}$	154
Tabela 29 - Resumo estatístico da concentração média dos ânions da fração fina – PM _{2,5} - $\mu\text{g m}^{-3}$	158
Tabela 30 – Análise de correlação dos ânions entre si e gases NO _x , NO ₂ e O ₃ , fração PM _{2,5}	158
Tabela 31 - Resumo estatístico do fator de neutralização para as frações PM _{10-2,5} e PM _{2,5} ..	169
Tabela 32 - Média mensal do fator de neutralização para as frações PM _{10-2,5} e PM _{2,5}	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_i – 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_n – Componente Principal – n= 1,2,3.. n

PM – material particulado (*particulate matter*)

PM₁₀ - material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm

PM_{10-2,5} - material particulado com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 µm

PM_{2,5} - 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 _{10-2,5}	75
4.1.3.3 Análise da Fração Fina – PM _{2,5}	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 _{10-2,5}	88
4.1.4.3 Análise da Fração Fina - PM _{2,5}	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 _{10-2,5}	125
4.2.3.2 Análise da Fração Fina – PM _{2,5}	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 _{10-2,5}	146
4.2.4.3 Análise da Fração Fina - PM _{2,5}	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 μm , 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

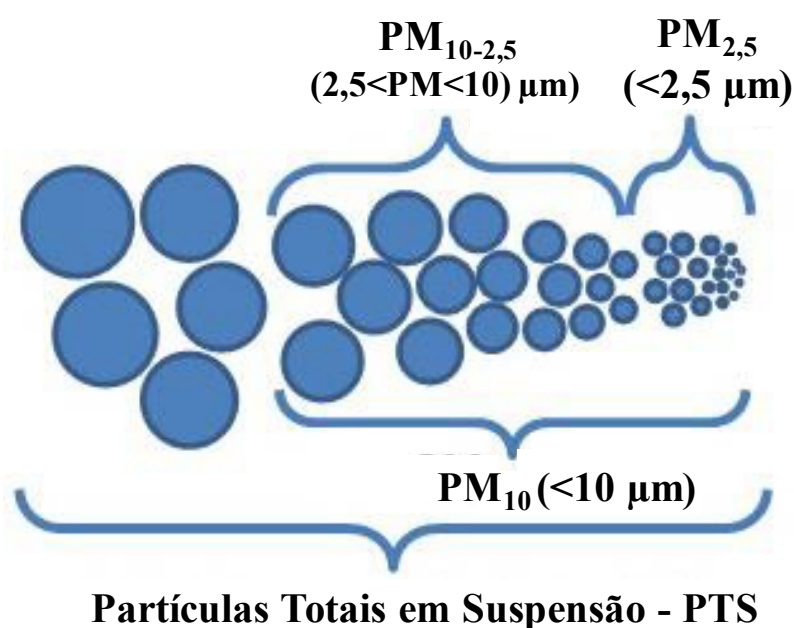
O material particulado (PM) presente na atmosfera apresenta origem natural, oriundo da erosão, pólenes, fungos, bactérias, erupções vulcânicas, gotículas de água, terremotos, entre outras, ou antropogênica, devido às diversas atividades antrópicas como queima de

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 $10\ \mu\text{m}$ (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 SO_2 , 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 (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-), amônio (NH_4^+), sódio (Na^+), cloreto (Cl^-) e cálcio (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 Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , 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 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 ($-1 \leq R \leq 1$), 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.

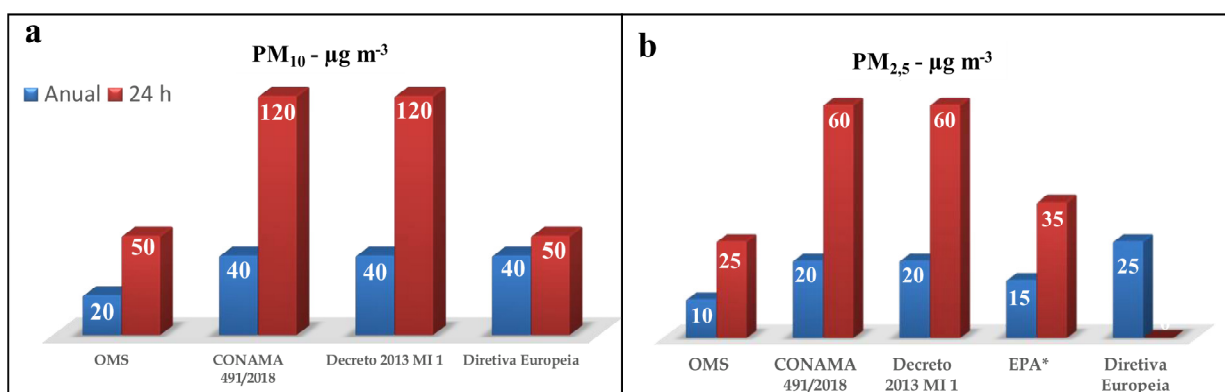
No Brasil os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 491/2018 (BRASIL, 2019b), que revogou e substituiu a Resolução CONAMA nº 3/1990 (BRASIL, 2019a). Os parâmetros regulamentados pela legislação ambiental são os seguintes: partículas totais em suspensão (PTS), fumaça, partículas inaláveis (PM₁₀ e PM_{2,5}), dióxido de

enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂) 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 PM₁₀ e PM_{2,5}, concentração anual e diária preconizadas.

Figura 3 – Gráfico comparativo das legislações vigentes para os parâmetros a) PM₁₀ e b) PM_{2,5}



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_{2,5} 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_{2,5} 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; RIAANT 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 $10 \mu g m^{-3}$ estabelecido pela OMS, a maioria entre 20 e $25 \mu g m^{-3}$. 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 $20 \mu g m^{-3}$ e 11 estiveram acima ou igual aos níveis do município de São Paulo ($PM_{2,5} = 22,17 \mu g m^{-3}$), 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 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; SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ e 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 SO_4^{2-} e doenças respiratórias e entre SO_4^{2-} e NO_3^- e K^+ e doenças circulatórias. Em relação ao $\text{PM}_{2,5}$, apenas SO_4^{2-} , NH_4^+ e K^+ atenderam às condições estabelecidas para estimativas válidas, sendo que SO_4^{2-} e NH_4^+ associaram-se ao risco de internação por doenças circulatórias e o K^+ associou-se às duas causas de internação. No geral, SO_4^{2-} em $\text{PM}_{10-2,5}$ e 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 (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.

5 CONCLUSÕES

A análise gravimétrica indicou que as médias das fração PM_{10} e $PM_{2,5}$, nas duas campanhas estiveram acima do 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 agraindustrias (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 Environtal 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 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_{2.5} 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 PM₁₀ 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 NO₂ 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. PM₁₀ 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.; ZANOBBETTI, 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 PM₁₀ 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. Acessado em: dezembro de 2018.

DRAXLER, 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. 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 Analisys 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.; KHARISOV, 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.; KORTELAJINEN, 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_{2.5} 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 PM10 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 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. 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 (PM₁₀) 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_{2.5} and PM₁₀ 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_{2.5}/PM₁₀ 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_{2.5} and its association with PM₁₀ 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.

PELICO, 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 Szczecin, 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_{2.5} 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 BrNO₃ 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.; MAKROGIKA, 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 Lilium pollen. **Acta Horti**, 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 (PM2.5) 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 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.

TELOLI, 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_{2.5} 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.

TRAIDL-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_{2.5} and PM₁₀ 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/recorddisplay.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. 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. 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 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. 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_{2.5} 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. 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_{2.5}/PM₁₀ 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_{2.5} 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>