

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES POLUENTES PARA A  
ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb, Zn e Cu DO AEROSOL ATMOSFÉRICO  
DA CIDADE DE SÃO PAULO**

Carlos Eduardo Souto de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

TESE DE DOUTORAMENTO  
Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

Versão Corrigida

SÃO PAULO  
2017

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**AVALIAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES POLUENTES PARA A  
ASSINATURA ISOTÓPICA DE Pb, Zn e Cu DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO  
DA CIDADE DE SÃO PAULO**

Carlos Eduardo Souto de Oliveira

Orientadora: Profa. Dra. Marly Babinski

Tese de Doutorado apresentada junto ao  
Instituto de Geociências da Universidade  
de São Paulo na área de Geoquímica dos  
Processo Exógenos para a obtenção do  
título de Doutor em Ciências.

SÃO PAULO

2017

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

Ficha catalográfica preparada pelo Serviço de Biblioteca e Documentação do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Souto-Oliveira, Carlos Eduardo

Avaliação da contribuição das fontes poluentes para a assinatura isotópica de Pb, Zn e Cu do aerossol atmosférico da cidade de São Paulo / Carlos Eduardo Souto de Oliveira. - São Paulo, 2017.

186 p.

Tese (Doutorado): IGc/USP  
Orient.: Babinski, Marly

1. Poluição do ar 2. Aerossol urbano 3.  
Megacidades 4. Isótopos de Pb, Zn e Cu 5. Separação  
por troca iônica

**Aos meus filhos Alice e Vitório  
fontes de intensa energia**

**E à minha companheira Fabiane  
que sempre me incentivou**

## Agradecimentos

Aos meus pais e avós que cultivaram o terreno para que eu pudesse plantar e colher meus sonhos. Agradeço à minha sogra Neusa que diariamente me ajuda nos afazeres da vida.

Esse trabalho não seria possível sem a orientação e incentivo da Profa. Dra. Marly Babinski que forneceu todos os meios para o desenvolvimento dessa pesquisa. Aprendi muito com sua seriedade em orientar e pesquisar.

À Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade pela oportunidade do estágio na *University of Surrey* e também pelo aprendizado na área de ciências atmosféricas e a troca de idéias durante o trabalho.

Ao amigo Dr. Daniel F. Araújo que me ajudou muito no desenvolvimento do procedimento para as análises isotópicas e também na compreensão dos conceitos relacionados aos isótopos de Zn e Cu.

Ao auxílio técnico dos profissionais do CPGeo que foi essencial para as análises isotópicas, em especial à Dra. Izabel R. Ruiz, Dra. Giselle M. Enrich, os químicos Rodrigo Azzi da Silva e Liliane A. Petronilho e à farmacêutica Helem M. Sonoki.

Às alunas de iniciação científica Aline Morais, Bianca Leite, Vanessa Polon e Noemi Fernandes, que ajudaram muito nas etapas de coleta das amostras e preparo dos materiais para análise.

Durante a etapa de coleta e análises por fluorescência de Raios-X foi muito importante a ajuda dos técnicos Rosana Astolfo e Cássio Kitazato do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG. Agradeço também aos técnicos Ana Lucia M. Loureiro, Fernando G. Moraes e Alcides Ribeiro do Laboratório de Física Atmosférica (LFA) do Instituto de Física da USP.

À CETESB, em nome da Gerente da Divisão de Qualidade do Ar Dra. Maria Helena Martins e da química Maria Lúcia G. Guardani, por disponibilizar a estação de monitoramento da Vila Parisi para as coletas de material particulado em Cubatão. Agradeço também ao apoio dos técnicos do Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA) pelo apoio durante as coletas em Cubatão.

Ao Prof. Dr. Prashant Kumar da *University of Surrey* pela oportunidade de estágio e também pela colaboração no artigo de CCN e aos colegas da mesma universidade, Farhad Za, Anju, Abdullah e Vikas, por me receberem. Ao Prof. Dr. Dominik Weiss do *Imperial College* pelas colaborações no artigo de metodologia analítica e por fornecer os padrões internacionais de Zn e Cu.

À Profa. Dra. Pérola Vasconcelos do Instituto de Química da USP por fornecer as amostras de material particulado dos túneis.

Ao Prof. Dr. Henrique Barbosa do Instituto de Física (IF) da USP pelas sugestões no artigo de CCN.

Aos amigos e professores do projeto NUANCE, em especial à Profa. Dra. Adalgiza Fornaro (IAG) e aos professores Dr. Américo Kerr (IF) e Dr. Eduardo Landulfo (IPEN) e aos amigos Beatriz Oyama, Fábio Lopes, Bruna Segalin, Angel Vara-Vela, Yann Marien e Ana Paula Mendes.

Aos amigos do Instituto de Geociências pelo convívio e troca de idéias, em especial ao Rodrigo Iriarte, Antomat, Ezequiel e às professoras Dra. Maria Helena Hollanda, Dra. Christine Bourrote, Dra. Veridiana Martins e Dra. Ana Góes.

Aos professores e amigos do UNIFIEO pela convivência e ajuda durante minhas ausências.

Aos meus familiares, em especial ao meu irmão e cunhada pelos bons momentos.

*“...O primeiro ar da manhã chama os cheiros  
da cidade que desperta, aroma de pão recém-  
dourado, aroma do café recém-moído, e os  
aromas do ar entram e do ar se apoderam...”*

**Eduardo Galeano  
(As chamadas – Livro do Abraços)**

## RESUMO

As altas concentrações de aerossol fino e ultrafino observadas na atmosfera de áreas urbanas possuem um importante papel no clima local e global, devido sua interação com a radiação solar e também pela característica de formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN). Essas altas concentrações de partículas são responsáveis pela poluição do ar, atualmente considerada como o principal problema ambiental para a saúde pública no mundo, sendo relacionada ao câncer, doenças respiratórias, cardiovasculares e o mal de Alzheimer. Nesse contexto, o presente trabalho almejou a caracterização e discriminação de fontes poluentes para o aerossol atmosférico da cidade de São Paulo, utilizando os isótopos de Pb, Zn e Cu simultaneamente. Além disso, nesse estudo também foi realizada a avaliação do efeito das fontes locais e remotas para a ativação do CCN na atmosfera dessa região. São Paulo é a maior cidade da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), que por sua vez é a maior megacidade da América do Sul, e está entre as dez maiores do mundo. Amostras de aerossol urbano foram coletadas no inverno de 2013 e verão de 2014 na cidade de São Paulo. Ao mesmo tempo foram coletadas, em São Paulo e Cubatão, amostras de fontes poluentes importantes para a RMSP, como aquelas relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, pneu, poeira de rua e aerossol de túnel), construção civil (cimento) e à área industrial de Cubatão (aerossol). Adicionalmente, foram medidas no inverno de 2014 a concentrações de CCN, a distribuição por tamanho e a concentração em número das partículas. As determinações das composições isotópicas de Pb, Zn e Cu foram realizadas com um novo procedimento analítico, desenvolvido para a separação sequencial e purificação desses elementos, a partir de uma mesma solubilização de amostra, seguida pelas análises por espectrometria de massas empregando MC-ICP-MS e TIMS. A validação da exatidão e precisão desse procedimento foi realizada pela análise de amostras de materiais de referência, aerossol e fontes poluentes. Com base nos dados isotópicos das fontes poluentes, o tráfego veicular foi diferenciado da área industrial de Cubatão utilizando as assinaturas isotópicas de Pb dessas fontes, que demonstraram grande reprodutibilidade quando comparadas com estudos anteriores. Adicionalmente, as assinaturas isotópicas da poeira de rua e dos pneus foram discriminadas das emissões veiculares em um diagrama  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . As assinaturas isotópicas de Zn e Cu da poeira de rua, emissões veiculares e cimento foram discriminadas em um diagrama  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  vs  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ . As contribuições das fontes para as composições isotópicas de Pb e Zn, determinadas no aerossol da cidade de São Paulo, foram quantificadas utilizando modelos de mistura ternária. Nesses modelos o tráfego veicular (57 a 66%) foi predominante, seguido pela fonte não-caracterizada (25 a 32%), que mostrou uma assinatura isotópica de Pb e Zn específica observada nas duas campanhas. A área industrial de Cubatão apresentou contribuições de 11 a 17%, enquanto a poeira de rua contribuiu em até 18% para as assinaturas de Pb e Zn no aerossol. No inverno de 2014, o tráfego veicular local, o sal marinho e a queima de biomassa foram identificadas nas amostras de aerossol por análises de PMF, trajetórias de massas de ar e pelo sistema lidar. Também foram observados eventos de formação de aerossol secundário em 35% dos dias de medição. A ativação de CCN foi menor durante o dia em relação ao período noturno, sendo esse padrão associado principalmente as emissões do tráfego veicular local. Comparando os dias com contribuições das fontes remotas, pôde-se concluir que o material particulado proveniente do tráfego veicular durante o dia mostrou o maior efeito

nos parâmetros de ativação de CCN em comparação com as fontes remotas de sal marinho e queima de biomassa.

**Palavras Chaves:** Poluição do ar, Aerossol urbano, Fontes poluentes, Megacidades, isótopos Pb, Zn e Cu, Núcleos de condensação de nuvens, Aerossol secundário.

## ABSTRACT

Fine and ultrafine aerosol particles in high concentrations found in the atmosphere of urban areas, play an important role in local and global climate through interaction with solar radiation and cloud condensation nuclei (CCN) formation. These high concentrations of particles are related to the air pollution, which is the major environmental problem to the public health in the world, related with cancer, cardiovascular, respiratory and Alzheimer diseases. In this context, this study reports the simultaneous use of Pb, Zn and Cu to characterize and discriminate pollutant sources of the atmospheric aerosol from São Paulo City and evaluate the effect of local and remote sources to CCN activation in the atmosphere of this area. São Paulo is the main city of Metropolitan Area of São Paulo (MASP), which is the largest megacity in South America and rank among the ten most populous in the world. Urban aerosol samples were collected during winter of 2013 and summer of 2014 in the São Paulo city. At the same time, samples of the main pollutant sources of MASP, were sampled in São Paulo and Cubatão, such as vehicular traffic (fuels, tyres, road dust and tunnel aerosol), construction (cement) and aerosol from Cubatão industrial area. In addition, CCN concentrations, particle number concentrations and size distributions were measured during the winter of 2014 in the same sampling site. The Pb, Zn and Cu isotopic composition were determined by a new analytical procedure, developed to sequential separation of these elements, using a unique sample dissolution, followed by mass spectrometry analysis by MC-ICP-MS and TIMS. Analytical procedure validation of Accuracy and precision was carried with reference materials, aerosol and pollutant source samples. Based on isotopic data obtained on the pollutant sources, vehicular traffic was differentiated from Cubatão industrial area, using Pb isotopic fingerprints of this sources, which showed long term reproducibility when compared with previous studies. In addition, road dust and tyre isotopic signatures were discriminated from vehicular emissions in a  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  four isotope plot. Interestingly, Zn and Cu isotopic fingerprints of road dust, vehicular emission and cement was distinguished in a  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  vs  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  four isotope plot. In order to quantify contributions of sources to Pb and Zn isotopic compositions determined in aerosol from São Paulo city, ternary mixing models were performed. In these models, vehicular traffic accounted to the main contribution (57 to 66%), followed by non-characterized source (25 to 32%), with a specific Pb and Zn isotopic signature identified in aerosol during the two campaigns. Cubatão industrial area showed contributions of 11 to 17%, whereas road dust contributed 18% to Pb and Zn isotopes in aerosol. In the winter of 2014, local vehicular traffic, sea salt and biomass burning were identified in aerosol by PMF, air masses trajectories and lidar analysis. Some new particle formation (NPF) events were identified on 35% of the sampling days. CCN activation was lower during the daytime compared to nighttime periods, a pattern that was found to be associated mainly with local road-traffic emissions. Comparing the days with remote sources events, we concluded that particulate matter from local vehicular emissions during the daytime have a greater

effect on CCN activation parameters than that from sea salt and biomass burning remote sources.

**Keywords:** Air pollution, Urban aerosol, Pollutant sources, Megacities, Pb, Cu, Zn isotopes, Cloud Condensation Nuclei.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1** – Esquema de formação e crescimento das partículas de aerossol a partir de gases precursores provenientes de fontes biogênicas e antropogênicas. A formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN) também está ilustrada, conforme o vapor de água (em azul) se condensa nas partículas maiores (Figura modificada de Riipinen et al., 2011).....10
- Figura 2.2** – Curvas de Köhler que mostram o equilíbrio da supersaturação do vapor de água em relação aos diâmetros das gotas para água pura (linha tracejada) e gotas contendo  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (linhas coloridas). As linhas coloridas indicam para as condições de supersaturação críticas para a ativação das gotas ( $> 10 \mu\text{m}$ ) em diferentes diâmetros de partículas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  secas (Figura extraída de Andreae e Rosenfeld, 2008).....12
- Figura 2.3** – Espectro de ativação do CCN de diferentes tipos de aerossol submetidos a supersaturação de 0,4% (Figura extraída de Frank et al., 2006).....13
- Figura 2.4** – Ilustração dos modelos para discriminação de fontes atmosféricas. A) Sistema isotópico, no qual a composição isotópica das amostras de aerossol depende da contribuição das assinaturas isotópicas específicas de cada fonte. B) Nos modelos receptores a variabilidade da concentração de elementos traçadores é atribuída à contribuição de uma determinada fonte.....18
- Figura 2.5** – Processos de fracionamento e variação das composições isotópicas do  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ . Figura extraída de Cloquet et al., 2008).....24
- Figura 2.6** – Ciclo do Zn antropogênico e o fracionamento isotópico no ambiente. Zn(m) metálico, Zn(p) no rio (Figura extraída de Sonke et al., 2008).....24
- Figura 3.1** - Esquema e foto do sistema de coleta do material particulado montado na laje do IAG-USP. O fluxo de ar de  $16 \text{ L mim}^{-1}$ , aspirado por uma bomba e controlado por uma válvula, entra pela parte inferior do inlet até os filtros de policarbonato.....30
- Figura 3.2** – Foto do local de coleta de material particulado na Vila Parisi, cidade de Cubatão. O círculo em vermelho indica o amostrador automático do tipo AFG.....31
- Figura 3.3** – A) Foto do Espectrômetro de massas por termo ionização com multi-coletor, Thermo Finnigan MAT262. B) Esquema ilustrativo dos principais componentes do espectrômetro.....35
- Figura 3.4** – A) Foto do equipamento MC-ICP-MS, marca Thermo e modelo Neptune, disponível no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da USP. B) Esquema do MC-ICP-MS, Neptune da Thermo Scientific. A numeração corresponde aos principais componentes do equipamento: 1) Sistema de introdução de amostras e plasma de argônio, 2) Analisador eletrostático, 3) Setor Magnético, 4) Multicoletores. Esquema extraído do site da empresa Thermo Scientific.....36

- Figura 3.5** – A) Equipamento de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), modelo Rigaku, RIX 300, da empresa Shimadzu, localizado no LAPAt-IAG/USP. B) Câmara de vácuo e suporte de amostras circular. As amostras coladas em suportes plástico e presas por pesos metálicos. Figuras extraídas do trabalho de Oyama, 2010.....37
- Figura 3.6** – A) Foto do equipamento de contagem de CCN disponível no LAPAt-IAG. B) Esquema da câmara de CCN de gradiente térmico em fluxo contínuo. T1 a T3 corresponde ao gradiente de temperatura ao longo da coluna. No esquema, A representa a difusão do calor e B a difusão do vapor de água. A foto e o esquema foram extraídos do manual de operação do equipamento, disponível em <<http://www.dropletmeasurement.com>>.....40
- Figura 4.1** – Variabilidade da temperatura e umidade relativa do ar e precipitação. (A) julho de 2013, (B) agosto de 2013, (C) fevereiro de 2014. Os dados de temperatura e UR, foram medidos na estação da CETESB, localizada na Marginal Tietê, próximo à Ponte dos Remédios. Os dados de precipitação foram extraídos do site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e medidos na estação do Mirante Santana.....108
- Figura 4.2** – Comparação da variabilidade das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e concentrações de Pb no material particulado grosso e fino coletado nas campanhas do verão de 2014 e inverno de 2013. A variabilidade foi calculada pelos valores máximo e mínimos. As barras correspondem às médias aritméticas das concentrações de chumbo e os respectivos desvios padrões (1s).....110
- Figura 4.3** – Razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus concentrações de Pb do aerossol coletado na cidade de São Paulo na campanha do verão de 2014, divididas em: A) Modas grossa e fina. B) Períodos de manhã e noite. C) Variabilidade das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e concentrações de Pb em cada amostra.....113
- Figura 4.4** – Comparação do fracionamento dos isótopos de Zn ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) e das concentrações médias de Zn nas amostras de aerossol coletadas em São Paulo durante as campanhas do verão de 2014 e inverno de 2013. As barras correspondem às médias aritméticas das concentrações de zinco e os respectivos desvios padrões (1s).....114
- Figura 4.5** – Composição isotópica ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) versus concentrações de Zn medidas no aerossol coletado na cidade de São Paulo na campanha do verão de 2014, divididas em: A) Modas grossa e fina. B) Períodos de dia e noite. C) Variabilidade dos valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  e concentrações de Zn em cada amostra. A linha tracejada corresponde aos valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 0.00\%$  e  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0.60\%$ .....115
- Figura 4.6** – Comparação das composições isotópicas de Pb e Zn no aerossol de São Paulo com os campos correspondentes às assinaturas isotópicas das principais fontes poluentes. A) Razões  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  das amostras de aerossol fino e grosso e comparação com as assinaturas das fontes veicular (fonte 1) e industrial (fonte 2). B)

Valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  nas amostras de aerossol e comparação com os campos das fontes poluentes (Poeira de rua, Emissão veicular e área industrial de Cubatão).....116

**Figura 4.7** – A) Trajetórias de massas de ar em diferentes altitudes chegando ao ponto de amostragem (IAG-USP) em diferentes dias. B) Variabilidade das composições isotópicas de Pb e Zn nas modas grossa e fina do aerossol coletado no verão de 2014 na cidade de São Paulo. As trajetórias de massas de ar foram modeladas com base em dados obtidos para o período no Sistema Global de Assimilação de Dados (GDAS, *Global Data Assimilation System*) usando o modelo de Trajetória Integrada Híbrida de Partícula Lagrangeana (HYSPPLIT, *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*). O campo em azul corresponde a frente fria intensa que atuou no litoral de São Paulo no dia 15/02/14.....118

**Figura 4.8** – A) Contribuição das principais fontes poluentes para as concentrações de Pb e Zn no material particulado grosso e fino coletado na cidade de São Paulo no verão de 2014. Essas contribuições foram calculadas usando modelos (1 e 2) de mistura ternária, baseados nas composições isotópicas e concentrações de Pb e Zn. B) Comparação dos resultados das participações das fontes no inverno de 2013 e verão de 2014. Os valores correspondem às contribuições médias calculados entre as modas grossa e fina para cada fonte.....121

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Valores orientadores de qualidade do ar estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais.....	8
<b>Tabela 2.2</b> – Resultados dos principais estudos realizados na cidade de São Paulo para a quantificação das fontes poluentes para o MP <sub>2,5</sub> , utilizando a ACP e PMF.....	16
<b>Tabela 2.3</b> - Resultados dos principais estudos realizados na cidade de São Paulo para a quantificação das fontes poluentes para o MP <sub>2,5-10</sub> atmosférico, utilizando a ACP.....	17
<b>Tabela 4.1</b> – Composições isotópicas e concentrações de Pb e Zn das amostras de material particulado coletadas no verão de 2014 na cidade de São Paulo.....	111

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>5</b>
2.1 Características e fontes do material particulado na atmosfera e os impactos da poluição na saúde e no clima.....	5
2.2 Processo de formação de partículas e dos núcleos de condensação de nuvens e os efeitos da poluição.....	9
2.2.1 Formação de partículas e concentrações em número.....	9
2.2.2 Formação dos núcleos de condensação de nuvens.....	11
2.3 Modelos receptores e sistemas de análise multivariada para a quantificação de fontes de material particulado na atmosfera.....	13
2.3.1 Estudos realizados na cidade de São Paulo utilizando ACP e PMF.....	15
2.4 Isótopos de Pb, Zn e Cu como traçadores das fontes poluentes na atmosfera.....	18
2.4.1 Isótopos de Chumbo.....	19
2.4.1.1 Estudos realizados no Brasil.....	20
2.4.1.2 Limitações dos isótopos de Pb e combinação com isótopos de outros elementos.....	20
2.4.2 Isótopos de Zinco.....	22
2.4.2.1 Zn antropogênico e o fracionamento na indústria.....	23
2.4.2.2 Isótopos de Zn na atmosfera.....	25
2.4.3 Isótopos de Cobre.....	27
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.1 Área de estudo.....	29
3.2 Coleta das amostras.....	30
3.2.1 Material particulado.....	30
3.2.2 Fontes Poluentes.....	32
3.3 Análise dos isótopos de Pb, Zn e Cu.....	33
3.3.1 Tratamento químico e separação por cromatografia de troca iônica.....	33
3.3.2 Análises instrumentais dos isótopos.....	34

3.4 Análises elementares e de <i>Black Carbon</i> .....	36
3.4.1 Análises elementares por Fluorescência de raios-X.....	36
3.4.2 Determinação de <i>Black Carbon</i> por refletância.....	37
3.5 Análises do número de partículas e dos núcleos de condensação de nuvens.....	38
3.5.1 Distribuição por tamanho e número de partículas.....	38
3.5.2 Concentração dos núcleos de condensação de nuvens.....	39
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>41</b>
4.1 Desenvolvimento e validação do procedimento para análise dos isótopos de Pb, Zn e Cu.....	41
4.2 Isótopos de Pb, Zn, Cu para a identificação e discriminação de fontes poluentes nos aerossóis .....	75
4.3 Sazonalidade das assinaturas isotópicas de Pb e Zn no aerossol atmosférico da cidade de São Paulo: campanhas do inverno e verão.....	107
4.3.1 Condições meteorológicas e concentrações de material particulado no inverno de 2013 e verão de 2014.....	107
4.3.2 Evolução temporal das concentrações e composições isotópicas de Pb e Zn coletadas no material particulado no verão de 2014 e comparação com o inverno de 2013.....	110
4.3.3 Análise qualitativa da participação das fontes nas composições isotópicas de Pb e Zn nos aerossóis.....	115
4.3.4 Análise quantitativa da contribuição das principais fontes poluentes para as composições isotópicas de Pb e Zn no aerossol da cidade de São Paulo.....	120
4.4 Impacto da emissão veicular, fontes remotas e formação de aerossol secundário na ativação dos Núcleos de Condensação de Nuvens.....	123
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>172</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>177</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O material particulado (MP) atmosférico pode ser proveniente de fontes primárias, emitidas diretamente por atividades antrópicas ou processos naturais, ou ainda ser formado na atmosfera como aerossol secundário, por processos de nucleação a partir de gases precursores. As altas concentrações e o tamanho do material particulado na atmosfera têm um importante impacto no clima, uma vez que a interação entre a radiação solar e o aerossol, por processos de absorção e espalhamento, apresenta um papel considerável na temperatura e balanço energético da Terra. Outra característica central do aerossol está relacionada à formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN, *cloud condensation nuclei*), que por sua vez, tem grande relevância nos sistemas climáticos, visto o efeito direto das nuvens no fluxo da luz solar e aquecimento do planeta. Além disso, as nuvens são fundamentais no ciclo hidrológico e apresentam um poderoso sistema de convecção ascendente que transporta energia, umidade, gases e partículas da superfície terrestre para elevadas altitudes da atmosfera (IPCC, 2013).

Apesar da grande relevância dos CCNs para o clima, poucos trabalhos avaliaram o impacto da poluição atmosférica das megacidades na formação dos mesmos (Bulkart et al., 2011; Yue et al., 2011; Leng et al., 2013; Zhang et al., 2014). Na América Latina, existe apenas dois estudos, um realizado na Cidade do México (Baumgardner et al., 2004; Wang et al., 2010) e outro na cidade de São Paulo (Almeida et al., 2014) que mostraram a importância da formação do aerossol secundário e a composição química, respectivamente, na modelagem das concentrações de CCN. Portanto, a necessidade de trabalhos que avaliem o impacto da contribuição das principais fontes locais e remotas na ativação de CCN em grandes centros urbanos fica evidente.

Atualmente a poluição do ar é considerada o maior problema ambiental relacionado à saúde pública no mundo, que atinge principalmente populações de grandes cidades, devido aos altos índices de poluentes. A Organização Mundial da Saúde (OMS, *World Health Organization*) estima que mais de 80% da população mundial que vive em centros urbanos, nos quais a qualidade do ar é monitorada, respiram ar com quantidades de partículas acima dos níveis recomendados (WHO, 2016). Em 2013, foram estimadas cerca de 7 milhões de mortes prematuras no mundo e 3,7 milhões de mortes relacionadas à poluição do ar (WHO, 2016). Essas mortes normalmente estão relacionadas às doenças cardiovasculares e pulmonares (Trippetta et al., 2015). Um estudo realizado

recentemente, associou a maior incidência do mal de Alzheimer a populações expostas à poluição por tráfego veicular (Maher et al., 2016).

Esse cenário tem motivado a realização de grandes projetos, envolvendo equipes multidisciplinares, que avaliem o impacto da poluição atmosférica das grandes cidades na saúde pública e no clima regional e global. Um desses projetos foi realizado na Cidade do México (MILAGRO, *Impact on Regional and Global Environments field experiment*, Paredes-Miranda et al., 2009) e outro está em andamento em cidades da Europa (iSCAPE - *Improving the Smart Control of Air Pollution in Europe*), além de vários outros já realizados ou em andamento. Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), classificada entre as 10 maiores megacidades do mundo, os trabalhos realizados no âmbito do projeto NUANCE (*Narrowing the Uncertainties on Aerosol and Climate Changes in São Paulo State*), incluindo esta tese de doutoramento, trouxeram avanços na compreensão da composição química e na modelagem do aerossol da região (Brito et al., 2013; Nogueira et al., 2014; Vara-Vela et al., 2015, Oyama et al., 2015; Hetem & Andrade et al., 2016; Dominutti et al., 2016; Souto-Oliveira et al., 2016).

Nesses projetos, a discriminação e quantificação das fontes poluentes para a atmosfera exercem papel central na avaliação do impacto da poluição na saúde e no clima, como também para a orientação de políticas de controle de emissões. Na cidade de São Paulo diversos trabalhos foram desenvolvidos para quantificar a participação das fontes de material particulado atmosférico utilizando os modelos receptores e análises multivariadas (Boueres & Orsini, 1981; Orsini et al., 1986; Andrade et al., 1994; Castanho & Artaxo, 2001; Albuquerque, 2005; Miranda et al., 2002 e 2012; Sanchez-Ccoyllo & Andrade, 2002; Miranda & Andrade, 2004; Oyama, 2010; Andrade et al., 2012). Apesar da importância desses trabalhos na quantificação de fontes, o uso das concentrações elementares como variáveis nos modelos receptores é uma limitação importante, devido a falta de marcadores químicos específicos para cada fonte, o que afeta na identificação e discriminação das mesmas.

Nesse aspecto a caracterização das composições isotópicas de chumbo em fontes poluentes tem permitido traçar essas fontes em diferentes compartimentos ambientais. O primeiro estudo relacionado a essa aplicação utilizou os isótopos de chumbo para comprovar a origem das grandes quantidades do metal liberadas para a atmosfera global, entre 1960 e 1970, provenientes da queima da gasolina contendo o aditivo de Pb-tetraetila (Chow & Johnstone, 1965). As assinaturas isotópicas do Pb-tetraetila também foram

identificadas em compartimentos ambientais como turfas (Farmer et al., 2005; Weiss et al., 2007) e sedimentos (Hu et al., 2011; Etler et al., 2004; Monna et al., 2000). No entanto, a eliminação do Pb-tetraetila da gasolina e a homogeneização das composições isotópicas do chumbo antropogênico, tem limitado a diferenciação de fontes poluentes para a atmosfera (Sangster et al., 2000; Cheng & Hu, 2010). Apesar disso, três trabalhos realizados na cidade de São Paulo discriminaram as fontes geogênica, veicular e industrial, utilizando as razões isotópicas de chumbo (Aily, 2001; Gioia et al., 2010, 2016).

Recentemente, alguns estudos combinaram o uso dos isótopos de Pb e de outros sistemas isotópicos (C, Sr, Hg) para a identificação e discriminação das principais fontes atmosféricas em diferentes regiões (Widory, et al., 2004, 2010; Cloquet et al., 2006; Dolgopolova et al., 2006; Guéguen et al., 2012; Sherman et al., 2015). Além desses, os isótopos de Zn têm demonstrado grande potencial para a identificação das emissões industriais resultantes dos processos de fundição do metal (Sonke, et al. 2008; Mattielli et al., 2009) e queima de carvão (Borrok et al., 2010; Ochoa & Weiss, 2015). Adicionalmente, as composições isotópicas deste metal foram empregadas para traçar as principais fontes de Zn na atmosfera em áreas urbanas (Cloquet et al., 2006; Gioia et al., 2008; Ochoa et al., 2016) e remotas (Dong et al., 2013; Voldrichova et al., 2014). A associação dos isótopos de Zn e Cu com os fatores de enriquecimento de alguns metais (Pb, Zn, Cu, Fe) demonstrou grande potencial na identificação das fontes poluentes atmosféricas nas cidades de Londres e Barcelona (Ochoa et al., 2016).

Apesar dos importantes avanços e do potencial dos isótopos de Pb, Cu e Zn para traçar fontes poluentes na atmosfera, não existem trabalhos na literatura que tenham usado esses isótopos simultaneamente. A grande dificuldade em analisar os isótopos desses três elementos, em uma mesma amostra de material particulado, está relacionada às baixas concentrações e à necessidade de garantir baixos brancos analíticos durante os procedimentos laboratoriais.

Nesse contexto o presente trabalho foi integrado por três objetivos centrais com temas transdisciplinares que conectam as áreas de geoquímica isotópica e ciências atmosféricas. O primeiro desses objetivos foi desenvolver um procedimento analítico exato e preciso para a determinação simultânea dos isótopos de Pb, Cu e Zn em amostras de material particulado e de fontes poluentes, que apresentam matrizes complexas e variadas. O outro objetivo desse trabalho foi discriminar e quantificar a contribuição das

principais fontes poluentes atmosféricas para o aerossol da cidade de São Paulo. Para isso foram caracterizadas as composições isotópicas de Pb, Cu e Zn em amostras de importantes fontes poluentes para a RMSP, como aquelas relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, pneus, aerosol de túnel, poeira de rua), construção civil (cimento) e à área industrial de Cubatão (aerossol). A terceira meta se pautou na avaliação dos impactos das fontes atmosféricas locais e remotas, e também da formação do aerossol secundário, na formação de CCNs.

Esse trabalho está estruturado em capítulos, sendo que, no capítulo 2 foi elaborada uma breve revisão dos temas transversais e as pesquisas recentes, que servem de alicerce e motivação para a presente tese. No capítulo 3, os princípios das técnicas analíticas e os procedimentos empregados são descritos, enquanto que, no capítulo 4 são apresentados os resultados na forma de artigos científicos, com exceção do item 4.3. Por último, as considerações finais e as propostas de trabalhos futuros são descritas no capítulo 5.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Essa revisão tem como principal objetivo sintetizar os fundamentos e as pesquisas atuais que dão base a esse trabalho. Na primeira seção serão abordadas sucintamente as características gerais do aerossol atmosférico e os seus efeitos na saúde e no clima. Nas seções seguintes serão discutidos os processos de formação de partículas e dos núcleos de condensação de nuvens, as técnicas de quantificação de fontes baseadas em modelos receptores e também no uso dos isótopos de Pb, Cu e Zn para a identificação, caracterização e discriminação de fontes poluentes no aerossol urbano.

### **2.1 Características e fontes do material particulado na atmosfera e os impactos da poluição na saúde e no clima**

O aerossol atmosférico pode ser definido como a suspensão de partículas sólidas ou líquidas em um gás (atmosfera), sendo comumente denominado material particulado (MP). Esse pode ser emitido diretamente pelas fontes (naturais ou antrópicas), conhecido como aerossol primário, ou formado na atmosfera por processos de conversão gás-partícula e nucleação, denominado aerossol secundário. As fontes naturais resultam de atividades que ocorrem no ambiente, tais como erosão das rochas, ressuspensão de poeira, spray de sal marinho, queima de biomassa ou emissões vulcânicas. Além disso, uma fração importante do MP emitido por esse tipo de fonte corresponde às partículas biológicas, tais como microorganismos (bactérias e algas), fungos, vírus e outros fragmentos dessa origem (Fuzzi et al., 2015). Por outro lado, as fontes antropogênicas, caracterizadas principalmente pelas emissões veiculares ou industriais, queima de resíduos e construções, são predominantes nos grandes centros urbanos ou áreas industriais (Seinfeld & Pandis, 2006; Raes et al., 2000).

Genericamente as partículas são constituídas por uma fração inorgânica, representada por sais dos íons sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), cloreto ( $\text{Cl}^-$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e óxidos contendo variados metais (Ca, Na, Sr, Pb, Cu, Zn, Fe, Al, etc.) (Seinfeld & Pandis, 2006; Calvo et al., 2013). A composição química e isotópica dos compostos presentes nas partículas é determinada pelas fontes originárias dessas, sendo uma importante informação para as técnicas e estudos de identificação e quantificação das principais fontes poluentes para a atmosfera.

A fração orgânica do MP, que compreende cerca de 40% em centros urbanos, é ainda uma fração pouco estudada. Basicamente é constituída por carbono elementar (grafítico ou fuligem) na forma de *Black Carbon* (BC), definido como a fração composta essencialmente por carbono que absorve luz, que deve ter a nomenclatura compatível com a sua forma de medição (Petzold et al., 2013). A fração orgânica é composta também por variadas moléculas orgânicas hidrofilicas, como os ácidos mono- ou di-carboxilícios de cadeia curta, ou hidrofóbicas (hidrocarbonetos de cadeias longas, por exemplo), que apresentam relevante efeito nas propriedades do aerossol em absorver água e atuar como núcleo de condensação de nuvens (CCN, *cloud condensation nuclei*) ou núcleos de gelo (Andreae & Rosenfeld, 2008).

O tamanho das partículas é uma propriedade física importante que determina o tempo de vida do aerossol na atmosfera, a sua toxicidade e também a facilidade em atuar na formação de CCN. Essencialmente, o tamanho das partículas é classificado de acordo com o seu processo de formação, de maneira que as partículas das modas fina ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) e ultrafina ( $< 0,1 \mu\text{m}$ , UFP, *ultrafine particles*) são produzidas por processos de nucleação e crescimento. Por outro lado, as partículas da moda grossa ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ) são produzidas por processos mecânicos (Seinfeld & Pandis, 2006). No entanto, recentes estudos têm mostrado que processos de abrasão de pneus e freios, ou mesmo demolição e reciclagem de concreto, que liberam enormes quantidades de MP no ambiente, são importantes fontes de partículas finas e ultrafinas (Kumar & Morawska, 2014; Fuzzi et al., 2015).

As altas concentrações de material particulado (MP) na atmosfera com tamanhos menores que  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ), classificada como fração inalável, estão geralmente associadas a importantes efeitos à saúde pública. Esses efeitos estão relacionados a doenças nos sistemas cardiovascular e respiratório como o câncer de pulmão, que são as principais responsáveis pelo aumento dos índices de morbidade e mortalidade de populações expostas ao ar poluído, normalmente moradoras de grandes centros urbanos. A Organização Mundial da Saúde (OMS, *World Health Organization*) estima que mais de 80% da população mundial que vive em centros urbanos, nos quais a qualidade do ar é monitorada, respiram ar contendo partículas acima dos níveis recomendados por esse mesmo órgão para  $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$  (tabela 2.1) (WHO, 2016). Esse é um dado preocupante, considerando que mesmo abaixo dessas concentrações recomendadas foram observados efeitos adversos à saúde. Em 2012, foram estimadas cerca de 7 milhões de mortes

prematuras no mundo e 3,7 milhões de mortes relacionadas à poluição do ar (WHO, 2015).

As partículas finas e ultrafinas (UFPs, *ultrafine particle*) merecem especial atenção, visto que, além de permanecerem mais tempo na atmosfera até a deposição, atingem regiões mais profundas do trato respiratório, como os alvéolos pulmonares. A exposição por longos períodos a partículas menores que 1  $\mu\text{m}$ , ligadas a Cd, Cr, Ni e Pb, é associada a efeitos carcinogênicos (Trippetta et al., 2015). No caso das UFPs essas podem passar dos pulmões para a corrente sanguínea atingindo diversos órgãos e, portanto, são responsáveis por efeitos importantes à saúde, não relacionados às partículas maiores (HEI, 2013). Um trabalho recente identificou uma quantidade acentuada de partículas de magnetita com diâmetros < 200 nm em tecidos do cérebro que podem estar associadas à ocorrência de doenças neurodegenerativas como o mal de Alzheimer. Essas partículas formadas em processos de combustão e fricção ocorridos em altas temperaturas nas fontes antrópicas, entram no cérebro pelo tubo olfativo podendo ser danosas, devido suas propriedades redox, magnéticas e de carga superficial (Maher et al., 2016). Um outro estudo identificou o aumento da incidência de Alzheimer e demência em populações mais expostas ao ar poluído pelo tráfego de veículos (Oudin et al., 2016).

Com o intuito de garantir a qualidade do ar, principalmente em regiões poluídas, organizações internacionais como a OMS, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, *Environment Protection Agency*) e a União Européia, estabeleceram padrões de qualidade para as concentrações de partículas grossas ( $\text{MP}_{10}$ ) e finas ( $\text{MP}_{2,5}$ ). No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e, recentemente no estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estabeleceram valores orientadores para a qualidade do ar, baseando-se em diretrizes da OMS (tabela 2.1).

A qualidade do ar começou a ser monitorada na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) a partir da década de 70, pela CETESB, devido a necessidade de controlar os altos níveis da poluição industrial da época, principalmente nas regiões de Cubatão e Mauá. Esse problema se acentuou com o aumento do tráfego veicular nas décadas seguintes. Vale destacar que em 2013 todas as estações de monitoramento da qualidade do ar na RMSP e na cidade industrial de Cubatão, localizada próxima à RMSP,

apresentaram valores acima dos padrões estabelecidos pela OMS para PM<sub>2,5</sub> ao menos em uma ocasião no ano (CETESB, 2014).

Em relação às partículas menores que 1 µm (PM<sub>1</sub>) ou UFPs, que apresentam potencialmente um alto efeito tóxico à saúde, ainda não existem níveis seguros estabelecidos para a qualidade do ar, sendo uma lacuna a ser explorada em futuros trabalhos. Essas partículas são principalmente medidas na forma de concentrações em número de partículas (PNC, *particle number concentration*) ao invés de massa, uma vez que, apresentam contribuição mais significativa para o número do que para a massa do aerossol (Kumar et al., 2014; Fuzzi et al., 2015).

**Tabela 2.1** – Valores orientadores de qualidade do ar estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais.

Órgãos	MP <sub>10</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	Tempo de amostragem	MP <sub>2,5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	Tempo de amostragem
<b>OMS</b>	50	24 h	10	MAA <sup>2</sup>
<b>USEPA</b>	150 <sup>1</sup>	24 h	15	MAA <sup>2</sup>
<b>União Européia</b>	50	24 h	25	MAA <sup>2</sup>
<b>CONAMA<sup>3</sup></b>	150 <sup>1</sup>	24 h	-	-
<b>CONAMA<sup>4</sup></b>	50	MAA <sup>2</sup>	-	-
<b>PQSP</b>	120	24h	60	24h
<b>PQSP</b>	40	MAA <sup>2</sup>	20	MAA <sup>2</sup>

1- Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano, em uma média de 3 anos

2- MAA - Média Aritmética Anual

3- PQAr – Padrão de Qualidade do Ar diário

4- PQAr – Padrão de Qualidade do Ar anual

OMS – Organização Mundial de Saúde

PQSP – Padrões de Qualidade do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

USEPA - United States Environmental Protection Agency

Os efeitos das altas concentrações de MP no clima estão relacionados principalmente às propriedades de absorção e espalhamento da radiação pela interação com as partículas e também à formação dos CCNs e dos núcleos de gelo que afetam o balanço radiativo e os processos de precipitação. Em estudos realizados na Amazônia foi evidenciado que durante as queimadas predominam altas concentrações de partículas (2000 a 8000 cm<sup>-3</sup>). Nessas condições foram observadas nuvens formadas (*smoky clouds*) em maiores altitudes (~ 7 km), com diâmetro em torno de 100 nm que, por sua vez, favorecem as tempestades e chuvas de granizo. Por outro lado, nuvens formadas em condições de atmosfera limpa (*blue and green ocean*), quando foram observadas um menor número de partículas (500 cm<sup>-3</sup>) com maiores diâmetros (130 a 170 nm),

predominaram em baixas altitudes ( $\sim 1$  km) favorecendo as chuvas leves e regulares (Andreae et al., 2004).

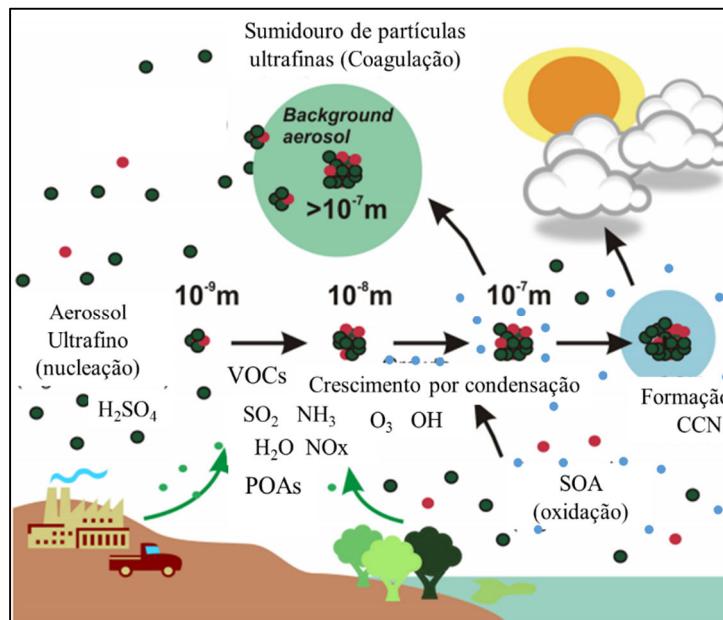
## **2.2 Processo de formação de partículas e dos núcleos de condensação de nuvens e os efeitos da poluição**

### **2.2.1 Formação de partículas e concentrações em número**

A formação de aerossol secundário representa uma importante fonte de partículas para atmosfera, sendo responsável por parte das concentrações em massa de MP<sub>2,5</sub> e em número das UFPs em áreas urbanas. Um recente trabalho apontou que aproximadamente metade das UFPs encontradas em 7 cidades da Europa são provenientes da nucleação de partículas na atmosfera, que afeta principalmente a concentração em número do aerossol menor que 100 nm (Fountoukis et al., 2012). Um outro estudo apontou que as altas concentrações de MP<sub>2,5</sub>, responsáveis pelas névoas de poluição nas megacidades de Xi'an e Beijing, na China, têm grande contribuição das partículas secundárias. De acordo com o estudo, esse mesmo processo foi responsável pela histórica névoa de poluição persistente (*smog ou “big smoke”*) que matou de 4 a 8 mil pessoas em Londres entre janeiro e fevereiro de 1953 (Wang et al., 2016).

A formação do aerossol secundário envolve basicamente as etapas de nucleação e crescimento das partículas por condensação de vapores de compostos orgânicos voláteis e semi voláteis e pela coagulação de partículas menores. Vários estudos concluíram que a etapa de nucleação tem como componente chave o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com a participação de água e grupos básicos como NH<sub>3</sub> e aminas que contribuem significativamente para o aumento da velocidade de nucleação (Holmes, 2007; Yue et al., 2011; Andreae, 2013; Fuzzi et al., 2015; Wang et al., 2016; Long et al., 2016). Além desses, as condições físico-químicas da atmosfera são importantes para a manutenção das reações fotoquímicas, como a radiação solar UV-Vis, ozônio (O<sub>3</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>). Donahue et al. (2013) modelaram a contribuição de vapores de compostos orgânicos secundários (SOAs, *secondary organic aerosol*) polifuncionais na estabilização dos agrupamentos de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e direcionamento da formação dos novos núcleos de partículas. Os SOAs são provenientes da oxidação de compostos orgânicos voláteis primários (VOCs, *volatile organic compounds*), que resultam em moléculas com grupos polares, as quais são menos voláteis. Portanto, a principal contribuição dos SOAs está relacionada ao crescimento das partículas pela condensação nas superfícies dos

núcleos formados (Hallquist et al., 2009; Riipinen et al., 2011; Zhu et al., 2014; Wang et al., 2016). A figura 2.1 ilustra sucintamente o processo de formação e crescimento das partículas, assim como a formação dos CCNs, discutidos a seguir.



**Figura 2.1** – Esquema de formação e crescimento das partículas de aerossol a partir de gases precursores provenientes de fontes biogênicas e antropogênicas. A formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN) também está ilustrada, conforme o vapor de água (em azul) se condensa nas partículas maiores (Figura modificada de Riipinen et al., 2011).

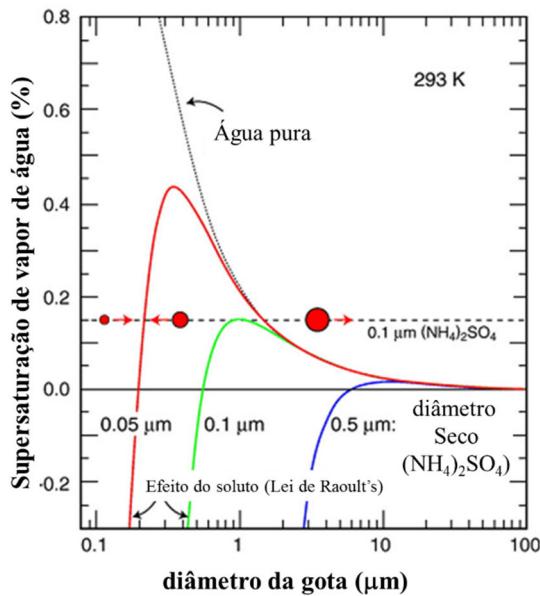
Além do aerossol secundário, as fontes primárias antropogênicas representam uma importante contribuição para a emissão de nanopartículas (< 1000 nm), sendo que o tráfego veicular corresponde à principal fonte emissora em áreas urbanas e megacidades (Kumar et al., 2014). Nessas áreas, habitualmente são observadas as máximas PNCs associadas aos horários de *rush* (manhã e tarde), características da emissão veicular (Fuzzi et al., 2015; Bae et al., 2010). De acordo com uma compilação realizada por Paasonen et al. (2013) relacionada ao inventário de emissões de nanopartículas (3 a 1000 nm) em 28 cidades europeias, os resultados mostram que o transporte rodoviário é responsável por 60% das emissões, enquanto as formas de transporte não-rodoviárias, como os navios e trens, e combustão doméstica, contribuem com 19% e 13%, respectivamente. Em medições realizadas a cerca de 10 m de distância das vias de tráfego, como em ruas ou avenidas com prédios (*street canyons*), que dificultam a dispersão dos poluentes, foram observadas PNCs de  $3,08 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  em Nova Deli (Índia) e  $1,20 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  em Shangai (China) em comparação com a média de  $0,32 \pm 0,16 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  para cidades europeias

(Londres, Barcelona, Berlin, Zurique, entre outras). Além das várias considerações metodológicas e meteorológicas que contribuem para a variabilidade dos valores, os padrões de emissão de número de partículas para os veículos a diesel e gasolina, estabelecidos pela União Européia, representam um fator importante para as menores concentrações em relação às observadas em Nova Deli e Shangai (Kumar et al., 2014).

### 2.2.2 Formação dos núcleos de condensação de nuvens

As gotas de nuvem são formadas na atmosfera a partir da condensação do vapor de água supersaturado em partículas de aerossol. Portanto, as partículas com potencial para serem ativadas na forma de gotas são classificadas como núcleos de condensação de nuvens. A capacidade do aerossol em atuar como CCN depende principalmente do tamanho (efeito Kelvin) e composição química (lei de Raoult's ou efeito do soluto) das partículas. Essas duas propriedades são ponderadas na teoria de Köhler, representada na figura 2.2, que ilustra a ativação de gotas em partículas de sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ). De acordo com a figura, essa ativação é facilitada em partículas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  de maior diâmetro. Como exemplo, partículas de 0,1  $\mu\text{m}$  (linha verde) necessitam de uma supersaturação crítica de 0,15% para a ativação, enquanto partículas de 0,05  $\mu\text{m}$  (linha vermelha) necessitam de uma supersaturação em torno de 0,45% (Seinfeld & Pandis, 2006).

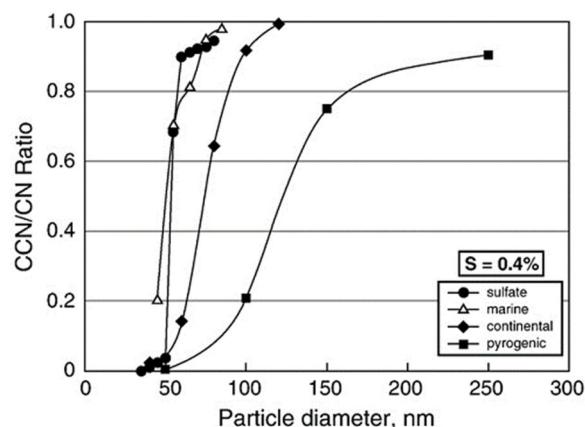
A importância do efeito Kelvin está relacionada aos fundamentos da termodinâmica que descrevem que a pressão de vapor em uma superfície plana é menor em relação a uma superfície curva. Por outro lado, a lei de Raoult's prevê que a pressão de vapor da água em soluções é menor em relação a água pura. Dessa forma, alguns estudos que validaram a teoria de Köhler mostraram que gotas de água pura (linha tracejada) necessitariam de uma supersaturação 8 vezes maior em relação a uma solução, contendo íons, para serem ativadas. Portanto, o aumento da quantidade de compostos hidrofílicos no aerossol, como sais ou moléculas polares, favorece a ativação de partícula na forma de CCN em supersaturações menores, enquanto substâncias hidrofóbicas apresentam comportamento oposto (Seinfeld & Pandis, 2006; Andreae & Rosenfeld, 2008).



**Figura 2.2** – Curvas de Köhler que mostram o equilíbrio da supersaturação do vapor de água em relação aos diâmetros das gotas para água pura (linha tracejada) e gotas contendo  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (linhas coloridas). As linhas coloridas indicam para as condições de supersaturação críticas para a ativação das gotas ( $> 10 \mu\text{m}$ ) em diferentes diâmetros de partículas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  secas. (Figura extraída de Andreae & Rosenfeld, 2008).

O uso de parâmetros para medir a eficiência do aerossol atuar como CCN é fundamental para avaliar as características das partículas em variados tamanhos e composições químicas, resultantes da mistura de diferentes fontes na atmosfera. Um desses parâmetros conhecido como fração ou razão ativada (AR, *activated ratio*), é calculado pela relação CCN/PNC. A concentração do CCN é medida pela quantidade de partículas ativadas em uma câmara de supersaturação, enquanto o PNC corresponde ao total de partículas que entraram na câmara. Apesar da utilidade desse parâmetro para comparar as propriedades intrínsecas dos aerossóis relacionadas ao tamanho e composição química para a nucleação de gotas, a diferenciação dessas propriedades é importante para estudar o efeito de diferentes composições químicas na ativação de CCN. Para isso, o aerossol é selecionado em frações de partículas monodispersas de tamanhos específicos que são submetidas sequencialmente à câmara de supersaturação, então o AR é calculado para os diferentes intervalos de tamanho de maneira a obter o espectro de ativação de CCN (Fig. 2.3). A partir desse é possível calcular o diâmetro de ativação ( $D_{\text{act}}$ ) das partículas, que corresponde ao diâmetro necessário para que 50% das partículas sejam ativadas ( $\text{AR} = 0.5$ ) (Frank et al., 2006; Andreae & Rosenfeld, 2008)

A partir da figura 2.3 se evidencia que partículas de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e aerossol marinho são facilmente ativadas para CCN em menores diâmetro, enquanto aquelas provenientes do aerossol continental, com níveis regionais de poluição, e também diretamente emitidas pelos processos de queima de biomassa têm sua ativação dificultada pela composição química, necessitando de maiores diâmetros para isso (Andreae & Rosenfeld, 2008). Um estudo realizado no Golfo do México associou os maiores valores de  $D_{act}$  ( $> 80 \text{ nm}$ ), em supersaturação de 0,44%, com as fontes antropogênicas contendo frações orgânicas ricas em hidrocarbonetos, enquanto o aerossol marinho apresentou os menores valores (Quinn et al., 2008). Além do efeito das fontes poluentes ou naturais na ativação dos CCNs, o envelhecimento do aerossol de fontes poluentes, como plumas de queimadas ou combustíveis fósseis, contribui significativamente para o aumento da hidroflicidade desse, devido às transformações das moléculas apolares pela substituição por grupos polares nos SOAs (Andreae et al., 2004; McFiggans et al., 2006; Quinn et al., 2008; Furutani et al., 2008; Dusek et al., 2010; Bougiatioti et al., 2011; Zhang et al., 2014).



**Figura 2.3** – Espectro de ativação do CCN de diferentes tipos de aerossol submetidos a supersaturação de 0,4% (Figura extraída de Frank et al., 2006).

### 2.3 Modelos receptores e sistemas de análise multivariada para a quantificação de fontes de material particulado na atmosfera

A identificação e quantificação das principais fontes poluentes da atmosfera em grandes centros urbanos é uma tarefa fundamental para orientar políticas de controle da poluição. Conforme discutido nas seções anteriores, essas fontes predominantemente antropogênicas são responsáveis pelas altas concentrações de MP e, por consequência, pelos efeitos na saúde pública e no clima. Os principais estudos realizados para quantificar fontes de MP para o aerossol urbano empregaram os modelos receptores para

esse fim, que se fundamentam na conservação e balanço de massa. Esses modelos compreendem o balanço de massa químico (CMB, *Chemical Mass Balance*) e as análises multivariadas. Essa segunda classe de análise envolve diferentes técnicas, tais como: Análise de Fatores (AF), Análise de Componentes Principais (ACP), Análise de Componentes Principais Absolutos (ACPA), Funções Ortogonais Empíricas (EOF), Regressão Linear e Múltipla e Análise Cluster (Henry et al., 1984; Hopke, 1991).

Os conjuntos de dados utilizados nesses modelos consistem nas concentrações de vários compostos medidos em amostras de aerossol. As quantidades e tipos de elementos ou compostos presentes nas amostras, por sua vez, são importantes para a identificação das fontes predominantes. As principais técnicas analíticas empregadas na análise multielementar são PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*) e fluorescência de raios-X (EDX). Outras técnicas como as cromatografias por troca iônica, líquida ou gasosa, e de análise por refletância óptica são importantes para a caracterização de compostos iônicos ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), orgânicos (VOC's, HPA's, glucosan) e o *Black Carbon* (BC), respectivamente, que são indicadores importantes de queima de biomassa, atividades industriais e emissão veicular.

A AF e ACP basicamente se concentram na maximização da variância de um conjunto de dados com variáveis dependentes em fatores independentes, dessa forma, agrupando em uma nova estrutura alguns fatores que explicam parte da variabilidade dos dados. Portanto, as principais fontes responsáveis pela variabilidade de elementos específicos (variáveis) são atribuídas aos fatores resultantes da nova matriz. De maneira gráfica, a ACP pode ser exemplificada pela figura 2.4, na qual a variabilidade dos dados das variáveis A, B e C nas diferentes amostras são reduzidas e explicadas pelos fatores F, que são obtidos pelo cálculo da ACP.

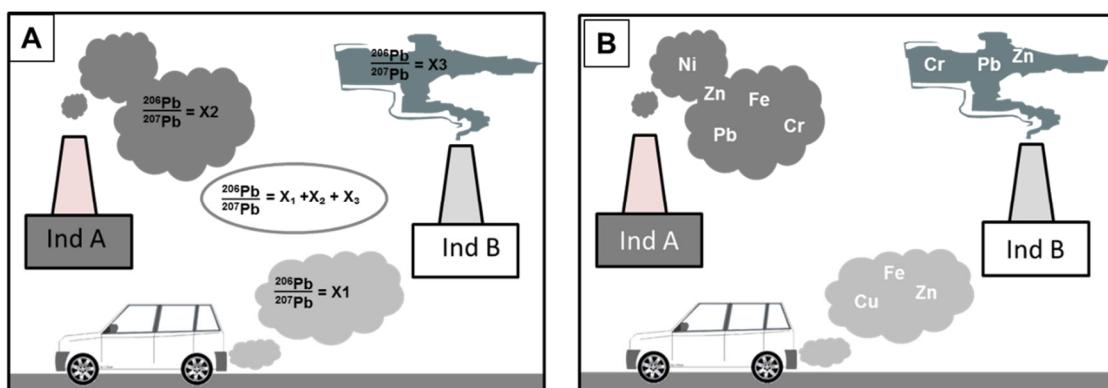
Atualmente a análise por *Positive Matrix Factorization* (PMF) vem sendo bastante empregada em estudos de quantificação de fontes de MP, uma vez que tem a vantagem do cálculo das contribuições dos fatores não negativos, que é um problema na ACP e AF no que tange à validade física dos resultados. Além disso, o modelo considera a incerteza de medição de cada elemento na forma do peso que esses terão no resultado final. Adicionalmente, a interface gráfica do software disponibilizado pela agência ambiental dos Estados Unidos (EPA, *Environmental Protection Agency*) facilita o emprego desse tipo de análise por vários usuários. Essa técnica consiste em um modelo bilinear que expressa a concentração da espécie  $j$  na amostra  $i$  (aerossol) como a soma do

perfil de fontes contribuintes, invariáveis no tempo. Essa é demonstrada na equação 2.1a na forma de notação e na equação 2.1b na forma matricial (Reff et al., 2007; Norris et al., 2014).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{Eq. 2.1a})$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{G} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{E} \quad (\text{Eq. 2.1b})$$

onde:  $X_{ij}$  é a concentração da espécie  $j$  na amostra  $i$ ,  $p$  é o número de fatores (fontes) que contribuem para as amostras,  $f$  é a concentração da espécie  $j$  no perfil do fator  $k$ ,  $g$  é a contribuição relativa do fato  $k$  na amostra  $i$  e  $e_{ij}$  é o erro do modelo PMF. Na forma matricial,  $\mathbf{X}$  é matriz original ( $n \times m$ ) das concentrações dos elementos nas amostras, que é decomposta em duas matrizes:  $\mathbf{G}$  representa a contribuição das fontes ( $n \times p$ ),  $\mathbf{F}$  representa o perfil da fonte ( $p \times m$ ) e  $\mathbf{E}$  é o erro associado à análise.



**Figura 2.4** – Ilustração dos modelos para discriminação de fontes atmosféricas. A) Sistema isotópico, no qual a composição isotópica das amostras de aerossol depende da contribuição das assinaturas isotópicas específicas de cada fonte. B) Nos modelos receptores a variabilidade da concentração de elementos traçadores é atribuída à contribuição de uma determinada fonte.

O principal objetivo da PMF é calcular os valores de  $f_{kj}$ ,  $g_{ik}$  e  $p$  que melhor representem  $X_{ij}$ , normalmente encontrados com os menores valores de  $\mathbf{Q}$  ou função perda (*loss function*), mostrada na equação 2.2.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (\text{Eq. 2.2})$$

onde:  $u_{ij}$  corresponde à incerteza experimental na medição da concentração  $j$  da espécie  $i$ , enquanto o termo no numerador corresponde à equação 2.1a reescrita em função do erro ( $e_{ij}$ ). Portanto, o maior desafio da análise é minimizar o valor de  $\mathbf{Q}$  com a condição de que  $f_{kj}$  e  $g_{ik}$  não sejam negativos. Para isso, o ajuste dos mínimos quadrados não negativos é realizado pelo programa *Multilinear Engine* (ME), como proposto por Panteero et al. (1999).

### 2.3.1 Estudos realizados na cidade de São Paulo utilizando ACP e PMF

Os estudos relacionados à qualidade do ar e caracterização e quantificação de fontes poluentes do aerossol atmosférico na RMSP, vêm sendo desenvolvidos principalmente pelo grupo de ciências atmosféricas do Instituto de Física (IF) desde 1976 e, posteriormente, pelo grupo do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG), ambos da USP (Boueres & Orsini, 1981; Orsini et al., 1986; Andrade et al., 1994; Castanho & Artaxo, 2001; Albuquerque, 2005; Miranda et al., 2002 e 2012; Sanchez-Ccoyllo & Andrade, 2002; Miranda & Andrade, 2004; Oyama, 2010; Andrade et al., 2012).

Na tabela 2.2 estão relacionados os principais trabalhos que avaliaram as contribuições das fontes predominantes de MP fino para a atmosfera de São Paulo. Cabe destacar que os dois primeiros estudos, realizados na década de 1990, apontaram a queima de óleo combustível como a principal fonte emissora, contribuindo por volta de 40% da concentração de MP<sub>2,5</sub>, sendo essa fonte caracterizada principalmente pelos elementos V e Ni. Os estudos mais recentes mostraram menor contribuições dessa fonte, em torno de 18 a 36%, geralmente associada ao aerossol secundário, marcado pelo S ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. As emissões veiculares foram quantificadas entre 25 a 40%, tendo como principais elementos traçadores Cu, Pb, Zn, Cl e o BC, enquanto as emissões industriais foram marcadas também por Pb e Zn e, em alguns estudos, por Mn e Se, sendo estimada contribuição entre 5 a 18% no aerossol. Um aspecto interessante é que no único estudo realizado no verão (Castanho & Artaxo, 2001), foi observado que o solo ou ressuspensão de poeira de

rua foi o maior contribuinte para o aerossol, sendo identificado pelos elementos Ti, Ca, Fe e Si. Por outro lado, os trabalhos realizados no inverno observaram que esta fonte contribuiu com, no máximo, 25%, chegando até 4% em alguns casos. A contribuição da construção civil, que é uma relevante fonte na cidade de São Paulo, foi marcada pelo Ca e quantificada em 13% de contribuição, juntamente com o solo, em apenas um trabalho (Andrade et al., 2012).

**Tabela 2.2** – Resultados dos principais estudos realizados na cidade de São Paulo para a quantificação das fontes poluentes para o MP<sub>2,5</sub>, utilizando a ACP e PMF.

Referências	Período / Ano	Fontes / Contribuições (elementos traçô)				
Andrade et al. (1994)	inverno / 1989	Óleo combustível 40,8% (V, Ni)	Poeira do solo 27,9% (Al, Si, Ti)	Mg 15,6% (Mg)	Indústria 12,7% (Na, Mn, Zn, Pb)	Cu 3% (Cu)
Sanchez-Ccoyollo & Andrade (2002)	inverno / 1994	Óleo combustível 42,8% (S, V, Ni)	Veículos leves e incinerados 35,5% (Cu, BC, Pb, Zn)	poeira do solo e vegetação 21,7% (Ca, Ti, K, Br)	-	-
Castanho & Artaxo (2001)	inverno / 1997	Emissões veiculares 28% (Cu, BC, Pb)	poeira do solo 25% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn)	Sulfatos 23% (S, PM <sub>2,5</sub> , K)	Óleo combustível 18% (V, Ni)	Indústrias 5% (Zn, Pb, S, Ni, Mn)
Castanho & Artaxo (2001)	verão / 1998	Poeira do solo 30% (Ti, Ca, Fe, Si)	Emissões veiculares 24% (Cu, BC)	Óleo combustível 21% (V, Ni)	Sulfatos 17% (S, PM <sub>2,5</sub> )	Indústrias 6% (Zn, Pb, S, Ni, Mn)
Albuquerque (2005)	inverno / 2003	Emissões veiculares 30% (Cu, BC, K, BC e MP <sub>2,5</sub> )	Óleo combustível 19 % (V, Ni, S)	poeira do solo 22 % (Ca, Fe, Mn)	Indústrias 1% (Zn, Pb, Se)	-
Oyama (2010) <sup>a</sup>	anual / 2007-2008	Óleo combustível /Aerosol secundário 35,9% (V, Ni, S, P, Pb)	Queima de Biomassa 23,7% (Al, Si, Br e K)	Veículos pesados 21,9% (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, BC)	Veículos leves 4,3% (Cl, Cu, Br)	poeira do solo 4,2% (Al, Si, Ca, Ti)
Andrade et al. (2012)	anual /2007 - 2008	Veículos pesados 28% (Zn, BC, Cu, Br)	Óleo combustível/aer. Secundário/industrial 13% (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	poeira do solo e construção 13% (Al, Si, Ca, Ti, Fe)	Veículos leves 12% (Cr, Ni, Cu, Mn, Cl)	-

Oyama (2010) empregando a análise por PMF concluiu a relevância dessa técnica na separação das diferentes formas de emissão veicular (leve e pesado). Além disso, a autora verificou uma melhor identificação da fonte de queima de biomassa em comparação com a análise por ACP, na qual não foi possível distinguir entre a queima de biomassa e a contribuição do solo, agrupadas em um mesmo fator.

Os trabalhos relacionados à identificação e quantificação das fontes de particulado grosso em São Paulo estão resumidos na Tabela 2.3. Todos os trabalhos verificaram a ressuspensão da poeira de rua como a principal fonte emissora de partículas grossas, com mais de 60% de contribuição. Para a emissão industrial foram estimadas participações de 10 a 19% no MP<sub>10-2,5</sub>, enquanto o sal marinho contribuiu de 3 a 14%. Os elementos marcadores dessas fontes foram principalmente o Ti, Al e Fe para a poeira do solo, Zn e Pb para as emissões industriais e Cl e Na para a sal marinho.

**Tabela 2.3** - Resultados dos principais estudos realizados na cidade de São Paulo para a quantificação das fontes poluentes para o MP<sub>2,5-10</sub> atmosférico, utilizando a ACP.

Referências	Período / Ano	Fontes / Contribuições (elementos traço)		
Andrade et al. (1994)	inverno / 1989	poeira do solo 59% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, K, Sr)	Indústria 19% (Zn, Pb, Mn, S)	Sal marinho 14% (Na, Cl)
Castanho & Artaxo (2001)	inverno / 1997	poeira do solo 75% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn)	Indústria 14% (Ni, S, V, Zn, Pb)	Sal marinho 11% (Cl, Pb, Zn)
Castanho & Artaxo (2001)	verão / 1998	poeira do solo 78% (Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn)	Indústria 16% (Ni, S, V, Zn, Pb)	Sal marinho 14% (Cl, Pb, Zn)
Albuquerque (2005)	inverno / 2003	poeira do solo 68% (Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr)	Indústria 10% (Zn, Pb, Ni)	Sal marinho 3% (Br, Cl, S)

Apesar dos grandes avanços dos modelos receptores para a quantificação das fontes do aerossol, a identificação dessas fontes por marcadores elementares ou moleculares é ainda uma limitação importante dessa técnica, visto que a maior parte dos elementos traçadores estão presentes nas diferentes fontes poluentes. Além disso, essas podem apresentar composições heterogêneas em função do tempo e dos processos de fabricação envolvidos. Portanto, a atribuição de marcadores específicos para a identificação das fontes de aerossol é um desafio considerável na área de ciências atmosféricas (Fuzzi et al., 2015, Calvo et al., 2013). Nesse contexto, o uso das composições isotópicas para a caracterização e discriminação das principais fontes de aerossol é uma poderosa ferramenta que tem demonstrado grande potencial, conforme apresentado em alguns estudos descritos a seguir.

#### **2.4 Isótopos de Pb, Zn e Cu como traçadores das fontes poluentes na atmosfera**

O primeiro estudo a usar isótopos para traçar fontes poluentes na atmosfera foi realizado por Chow e Johnstone, em 1965, para avaliar as principais fontes de Pb no aerossol na cidade de Los Angeles. Com esse trabalho os autores comprovaram que as grandes quantidades do metal lançadas na atmosfera eram provenientes do aditivo de chumbo (Pb-tetraetila) utilizado na gasolina em todo o mundo. Esse estudo pioneiro foi fundamental para mostrar o grande potencial dos isótopos de chumbo para traçar fontes poluentes na atmosfera.

A principal vantagem dos sistemas isotópicos em relação aos traçadores elementares ou moleculares para a discriminação de fontes está relacionada ao fato que a assinatura isotópica de um elemento é característica para cada fonte e a composição

isotópica medida nas amostras de aerossol corresponde à mistura das contribuições das múltiplas fontes (Fig. 2.4a). Dessa forma, as contribuições de cada fonte podem ser ponderadas em equações de mistura de acordo com suas concentrações e assinaturas. Esta vantagem não ocorre com o uso de elementos ou grupos de elementos e suas concentrações, ou a variabilidade dessas nas amostras de material particulado, já que não fornecem tamanha especificidade para a identificação precisa das fontes (Fig. 2.4b).

#### 2.4.1 Isótopos de Chumbo

O chumbo possui quatro isótopos estáveis:  $^{208}\text{Pb}$  (52%),  $^{206}\text{Pb}$  (24%),  $^{207}\text{Pb}$  (23%) e  $^{204}\text{Pb}$  (1%). Os três primeiros são radiogênicos e provenientes do decaimento radioativo dos isótopos de  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{235}\text{U}$ , respectivamente. O  $^{204}\text{Pb}$  não é radiogênico e foi formado durante a nucleossíntese terrestre, com abundância constante na terra ao longo do tempo (Faure & Mensing, 2005).

A principal fonte de chumbo para a atmosfera, entre 1960 e 1970, foi a gasolina contendo o Pb-tetraetila, devido seu intenso uso em escala global. Portanto, a composição isotópica dessa fonte, bem marcada pelas assinaturas dos minérios das principais reservas do mundo utilizadas como matéria prima, foi característica e predominante na atmosfera da época, sendo até hoje encontrada em diversos compartimentos ambientais que guardam o histórico de poluição de décadas, como turfas (Farmer et al., 2005; Weiss et al., 2002) e sedimentos (Hu et al., 2011; Etler et al., 2004; Renberg et al., 2002). Na Europa ocidental e Estados Unidos a variabilidade das composições isotópicas de Pb na atmosfera, entre 1965 a 1990, foram associadas principalmente ao uso da gasolina contendo Pb e às variações da proveniência do Pb de diferentes reservas (Bollhöfer & Rosman, 2001; Erel et al., 1997; Gousset et al., 1994).

Os principais estudos realizados nas décadas posteriores a 1990 evidenciaram as mudanças nas assinaturas isotópicas de Pb na atmosfera, decorrentes da diminuição ou eliminação da gasolina com Pb. Esses eventos ocorreram de maneira particular em cada país, sendo que no Brasil a substituição desse aditivo por álcool ocorreu na década de 90 no âmbito do programa Pró-Álcool. Na China essa eliminação ocorreu a partir de 2000 e, por essa razão, outras fontes importantes do metal, como a industrial (Mukai et al., 2001) e a queima de carvão, além da emissão veicular (Cheng & Hu, 2010) passaram a ser observadas como responsáveis pela composição isotópica e pelas altas concentrações de

chumbo na atmosfera ( $0,10$  a  $0,18 \mu\text{g m}^{-3}$ ) em algumas cidades como Beijing, Shangai e Tianjin (Chen et al., 2005; Wang et al., 2006; Widory et al., 2010).

Um estudo realizado em escala global entre 1994 e 1999 mostrou que a assinatura isotópica de Pb da atmosfera de países que ainda usavam gasolina com Pb era similar à assinatura isotópica da gasolina, já que esta era a fonte predominante. Por outro lado, nos países em fase de eliminação do metal na gasolina, a composição isotópica de Pb observada no aerossol era relacionada às fontes antrópicas locais, como as atividades industriais e/ou contribuição de fontes antrópicas de outros países ou continentes, devido ao transporte de massas de ar (Bollhöfer & Rosman, 2001).

#### 2.4.1.1 Estudos realizados no Brasil

No Brasil poucos trabalhos foram desenvolvidos para a caracterização da composição isotópica de Pb na atmosfera e nas principais fontes poluentes (Aily, 2001; Babinski et al., 2003; Gioia, 2004, Gioia et al., 2005, 2010, 2016; Mirlean et al., 2005; Migliavacca et al., 2012). Todos esses estudos foram realizados cerca de 10 anos após a eliminação do Pb-tetraetila na gasolina do país.

A maior parte desses trabalhos foi desenvolvida na cidade São Paulo com grande êxito, sendo que o primeiro discriminou três principais fontes contribuintes para o aerossol, tendo predominância as emissões veiculares, seguida pelas emissões industriais, e um terceira não identificada (Aily, 2001; Babinski et al., 2003). Gioia et al. (2010) identificaram essa terceira fonte de composição isotópica mais radiogênica ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$ ) em relação às emissões veiculares ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,20$ ) como proveniente do transporte de longa distância da cidade de Cubatão, localizada cerca de 40 km de São Paulo, na direção sudeste, na qual se encontra a maior área industrial próxima à RMSP.

Recentemente, Gioia et al. (2016), através de dados coletados em 2006, confirmaram o transporte de longa distância de massas de ar provenientes da área industrial de Cubatão, com assinatura isotópica mais radiogênica e coincidente com eventos de precipitação na cidade de São Paulo. Além disso, os autores caracterizaram as assinaturas de importantes fontes poluentes para atmosfera de São Paulo, como a suspensão de cimento ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,196$  a  $1,199$ ), poeira de rua ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,137$  a  $1,175$ ) e de túnel ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,173$  a  $1,177$ ), além da exaustão de veículos a gasolina ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,164$  a  $1,175$ ) e diesel ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,157$  a  $1,181$ ), que foram

predominantes para as composições isotópicas medidas nas amostras de MP fino e grosso ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,149$  a  $1,125$ ).

#### 2.4.1.2 Limitações dos isótopos de Pb e combinação com isótopos de outros elementos

A grande utilidade dos isótopos de chumbo está relacionada à composição isotópica constante e específica para cada fonte no ambiente, o que permite a discriminação entre elas. Essa propriedade provém de um fracionamento desprezível do metal durante processos físico-químicos ocorridos na indústria ou compartimentos ambientais. No entanto, a homogeneização das composições isotópicas do chumbo antropogênico, ocasionada principalmente pela mistura de Pb proveniente de diferentes reservas e pela refunção e reciclagem do metal, tem limitado a diferenciação de importantes fontes poluentes (Sangster et al., 2000; Cheng & Hu, 2010). Além disso, a eliminação do aditivo de Pb da gasolina, que apresentava composições características da reserva mineral de origem, também contribuiu para isso, uma vez que as composições do metal hoje encontradas nos combustíveis fósseis estão associadas às reservas petrolíferas originárias, que podem ser variadas.

Nesse aspecto, alguns estudos recentes têm demonstrado que a combinação dos isótopos de chumbo com de outros elementos é uma alternativa interessante a essa limitação, visto que cada sistema isotópico apresenta comportamentos distintos no ambiente e, portanto, podem fornecer informações complementares. Dessa forma, o emprego de sistemas isotópicos de dois ou mais elementos tem se mostrado como uma ferramenta relevante na caracterização e discriminação de múltiplas fontes em compartimentos complexos como a atmosfera de megacidades (Widory, et al., 2004, 2010; Cloquet et al., 2006; Dolgopolova et al., 2006; Lahd Geagea et al., 2008; Guéguen et al., 2012; Sherman et al., 2015).

Utilizando os isótopos de C e de Pb, Widory et al. (2004) identificaram o diesel como o maior contribuinte em comparação à queima de carvão, gás natural e óleo doméstico, da fração orgânica de aerossóis ( $\text{PM}_{10}$  e  $\text{PM}_{2,5}$ ) em Paris. Os isótopos de Pb, que se concentraram na fração inorgânica, mostraram que além do tráfego veicular, com contribuição menor de 60%, as indústrias têm uma participação importante, enquanto as assinaturas das fontes geogênicas aparecem pontualmente em poucas amostras.

Na cidade de Metz, na França, os isótopos de Pb e Zn foram empregados na caracterização das principais fontes urbanas, como a emissão de um incinerador urbano, material particulado nos filtros dos ônibus e em líquens. Os autores observaram que os líquens coletados em áreas próximas ao centro tinham composições isotópicas de Pb menos radiogênicas, indicativas do alquilchumbo usado na gasolina ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,50$ ) em décadas anteriores, em relação aos líquens com composições mais radiogênicas, localizados próximos em áreas rurais (Cloquet et al., 2006).

Na cidade de Beijing, China, Widory et al. (2010) estimaram que nos anos de 2005 e 2006 as refinarias de Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1518$  a  $1,1565$ ) foram as principais contribuintes para as concentrações do metal no aerossol urbano ( $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$ ), enquanto que a queima de carvão ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,1545$  a  $1,1765$ ) e emissões veiculares tiveram menor contribuição. Por outro lado, a queima de carvão foi a fonte predominante para as concentrações de Sr, identificada pelos isótopos do metal, seguida pelas fábricas de cimento e fundições.

Na região dos Grandes Lagos, nos Estados Unidos, um estudo realizado entre 2003 e 2007 avaliou as composições isotópicas de Pb, Sr, e Hg em amostras de água de chuva. Os isótopos de chumbo mostraram que a principal fonte poluente nas localidades de Michigan e Ohio foi a queima de carvão das termelétricas. Esses resultados foram confirmados pelos isótopos de Sr e Hg. Por outro lado, os isótopos de Pb e Hg indicaram que o processamento de minérios do Vale do Mississippi foi a fonte predominante em algumas regiões de Steubenville e Ohio (Graney & Landis, 2013; Sherman et al., 2015).

#### 2.4.2 Isótopos de Zinco

Há algumas décadas o fracionamento de isótopos leves no ambiente (H, O, C, N, S), classificados como “tradicionais”, tem se mostrado como uma importante ferramenta no estudo dos ciclos biogeoquímicos desses elementos. No entanto, o fracionamento isotópico que ocorre com a maior parte dos elementos da tabela periódica, com no mínimo um par de isótopos (Mg, Ca, Si, Fe, Zn, Cu, Cr, Hg, Mo, Li e outros), não podia ser medida por técnicas analíticas convencionais até o advento do espectrômetro de massas de duplo foco com plasma indutivamente acoplado e detecção por multicoletores (MC-ICP-MS). Portanto, a partir das últimas duas décadas um novo campo da geoquímica isotópica se abriu com o estudo do fracionamento isotópico desses elementos, classificados como isótopos “não-tradicionais”. Dessa forma, diversos

trabalhos têm sido desenvolvidos para explorar as potencialidades e aplicações desses sistemas isotópicos, em diversas áreas, incluindo a geoquímica ambiental (Albarède, 2004; Wiederhold, 2015).

Os primeiros estudos que analisaram os isótopos de Cu e Zn utilizando o MC-ICP-MS, mostraram fracionamento menor do Zn (~ 1‰) em comparação com o Cu (~ 9‰) nas amostras de minerais, sangue e sedimentos (Marechal et al., 1999; Zhu et al., 2000). Além disso, um trabalho apontou para o fracionamento ocorrido durante o procedimento de purificação por cromatografia de troca iônica (Albarède & Marechal, 2002).

O zinco possui cinco isótopos estáveis  $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$  e  $^{70}\text{Zn}$ , com abundâncias naturais de 48,63%, 27,90%, 4,10%, 18,75% e 0,62%, respectivamente. Normalmente a composição isotópica do zinco é representada pela notação delta ( $\delta$ ) em partes por mil (‰) (equação 2.4), a partir das razões dos isótopos da amostra e padrão (Albarède, 2004).

$$\delta^{6X}\text{Zn} (\text{\textperthousand}) = \left( \frac{(^{6X}\text{Zn} / ^{6Y}\text{Zn})\text{amostra}}{(^{6X}\text{Zn} / ^{6Y}\text{Zn})\text{padrão}} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 2.4})$$

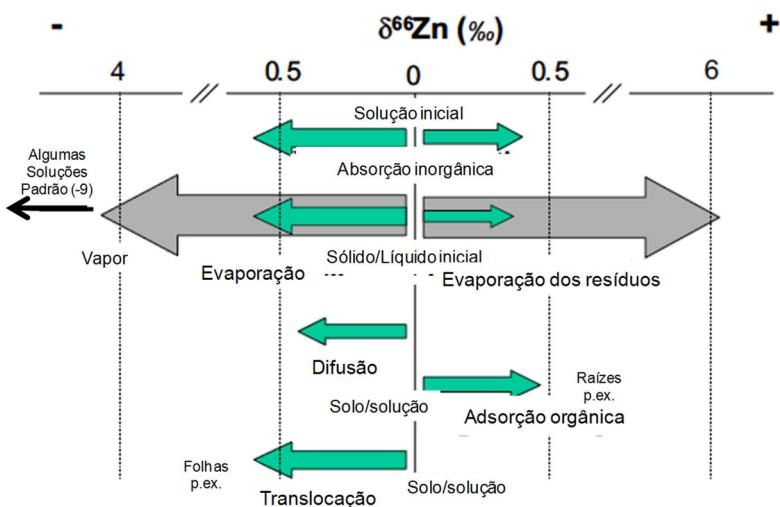
onde: X representa os valores (6, 7, 8) e Y (4 e 6) com relação aos isótopos normalmente utilizados para representação do valores de  $\delta^{6X}\text{Zn}$  (‰).

#### 2.4.2.1 Zn antropogênico e o fracionamento na indústria

De maneira geral, o fracionamento do Zn que ocorre nos compartimentos ambientais ou durante o processamento na indústria é resultado do equilíbrio físico ou químico, de natureza cinética ou termodinâmica, respectivamente, que favorecem isótopos leves ou pesados em diferentes frações da matéria. Portanto, a composição isotópica do Zn nas amostras (antropogênico ou geogênico) pode ser usada como traçadora dos diferentes processos biogeoquímicos ou industriais aos quais o metal foi submetido (Fig. 2.5).

A maioria dos depósitos de esfarelita (ZnS), apresentam valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  pouco variáveis (-0,17 a +0,64‰) em várias regiões do mundo (Alaska, Austrália, Bélgica, Espanha, Finlândia, etc), com exceção de algumas reservas localizadas na Irlanda ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  -0,17 a +1,33‰), Rússia ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  -0,4 a +1,2‰) e norte do Alaska

( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  0,00 a +1,14‰). Independente desses valores extremos, a composição isotópica média do Zn no minério ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} +0,16 \pm 0,20\text{\%}$ ) em 61 amostras coletadas em 10 reservas diferentes apresentou certa homogeneidade (Albarède, 2004; Sonke et al., 2008; Yin et al., 2015).

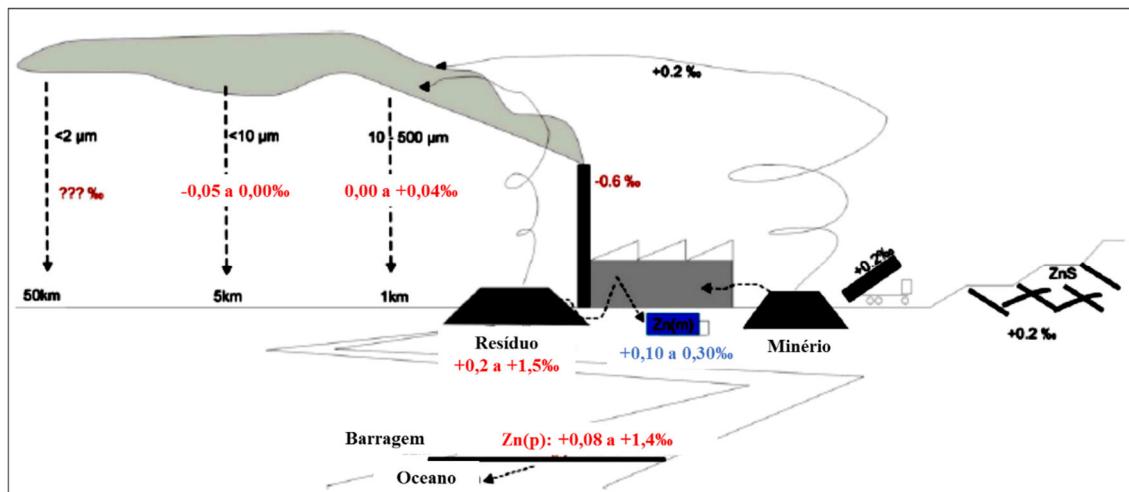


**Figura 2.5** – Processos de fracionamento e variação das composições isotópicas do  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ . Figura extraída de Cloquet et al. (2008).

Ainda existem poucos estudos avaliando o fracionamento do Zn durante o processamento do minério na indústria para obtenção do produto metálico, porém aqueles realizados mostraram resultados concordantes. De maneira geral, esses trabalhos mostraram que o produto (Zn metálico) ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} +0,10$  a  $0,30\text{\%}$ ) apresenta composição isotópica próxima a do minério de Zn ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} +0,16 \pm 0,20\text{\%}$ ), enquanto os resíduos são enriquecidos com isótopos pesados ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} +0,2$  a  $+1,5\text{\%}$ ) e as partículas mais finas ( $<10 \mu\text{m}$ ) emitidas para a atmosfera e transportadas por distâncias de até 5 km, são enriquecidas com isótopos leves ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} -0,50$  a  $0,00\text{\%}$ ). A figura 2.6 mostra o resumo desses principais resultados em um esquema, extraído do trabalho de Sonke et al. (2008).

Um dos principais trabalhos foi realizado em uma das maiores refinarias de Pb-Zn da França por Mattielli et al. (2009), mostrando que durante o processamento do minério ( $\delta^{66}\text{Zn} = +0,08$  a  $+0,16\text{\%}$ ), em diferentes temperaturas (1300 a 1700 K) os vapores liberados são enriquecidos em isótopos leves do metal ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0,66$  a  $-0,33\text{\%}$ ). O material particulado, coletado a aproximadamente 1 km da chaminé, apresentou partículas maiores que  $10 \mu\text{m}$  enriquecidas com isótopos pesados ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,02$  a  $+0,19\text{\%}$ ), com provável proveniência da escória. Por outro lado, as partículas coletadas a 5 km de distância foram menores e enriquecidas com isótopos leves ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0,02$  a  $-0,10\text{\%}$ ).

0,52‰), caracterizando o material provindo da pluma da chaminé e transportado para maiores distâncias.



**Figura 2.6** – Ciclo do Zn antropogênico e o fracionamento isotópico no ambiente. Zn(m) metálico, Zn(p) no rio. Figura extraída de Sonke et al. (2008).

A estimativa da composição isotópica do Zn antropogênico “comum” ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,1 \text{ a } +0,3\text{\textperthousand}$ ) foi realizada por John et al. (2007) através de análises de 32 amostras de variados produtos comerciais contendo o metal (lingotes, ligas galvanizadas, medicamentos, padrões de laboratório com alta pureza, etc). As composições extremas foram verificadas em padrões de laboratório ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} -9,15 \text{ a } +0,17\text{\textperthousand}$ ) e o metal galvanizado ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} -0,56 \text{ a } -0,20\text{\textperthousand}$ ), resultantes, possivelmente, das múltiplas purificações não quantitativas do metal durante esses processos. A obtenção de uma assinatura isotópica homogênea para o Zn antropogênico comum, no produto e minério, se fundamenta pela mistura da esfarelita de variadas reservas para obtenção do concentrado e pela baixa variação da composição do produto final durante o processamento (John et al., 2007). O histórico de importações de minérios na Bélgica é um exemplo dessa prática comum, onde a esfarelita de mais de 20 reservas diferentes é misturada para a obtenção do concentrado (Sonke et al., 2008).

#### 2.4.2.2 Isótopos de Zn na atmosfera

Ainda são poucos os trabalhos que avaliaram a composição e o fracionamento isotópico do Zn em amostras de MP atmosférico (Cloquet et al., 2006; Gioia et al., 2008; Dong et al., 2013; Ochoa et al., 2016). Alguns aspectos que contribuem para isso estão relacionados às limitações analíticas, impostas pelas baixas concentrações de Zn nessas

amostras (na ordem de ppb), e também a necessidade de caracterizar a assinatura das múltiplas fontes em ambientes complexos como áreas urbanas. Outros estudos têm avaliado a contribuição das refinarias e metalurgia de Zn para compartimentos ambientais que guardam registros importantes do histórico de deposição atmosférica, tais como os sedimentos (Sonke et al., 2008; Araújo et al., 2017), turfas (Weiss et al., 2007) e solos (Juliot et al., 2011).

Um estudo, realizado na cidade de São Paulo, avaliou a composição isotópica do Zn em amostras de aerossol de diferentes tamanhos: MP<sub>10-2,5</sub> ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Imperial}} = -0,96$  a -0,37‰) e MP<sub>2,5</sub> ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{Imperial}} = 1,04$  a +0,02‰), sendo observado uma boa concordância entre esses valores e aqueles analisados em fontes poluentes importantes, como exaustão veicular e filtros industriais, além do aerossol geogênico (natural) coletado em uma área remota (Gioia et al., 2008). O material particulado (2,5 a 80 µm) da cidade de Londres, apresentou valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}}$  entre +0,03 e +0,49‰, enquanto que em Barcelona os valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}}$  para o MP<sub>10</sub> variaram entre -0,13 a -0,51‰. Os autores sugerem, baseados nos fatores de enriquecimento de Sb, Fe, Cu e Zn, que a principal fonte de Zn está relacionada às partículas emitidas pelos pneus dos veículos em Londres e às indústrias metalúrgicas em Barcelona (Ochoa et al., 2016).

Com o intuito de caracterizar o transporte de longa distância da areia do deserto de Sahel (Mauritania/Mali) para a porção norte do Oceano Atlântico, Dong et al. (2013) analisaram a composição isotópica do Zn em amostras de areia do deserto ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,43 \pm 0,10\text{\textperthousand}$ ) e aerossol (< 1µm) ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0,03 \pm 0,04$ ) dessas regiões. A partir desses resultados os autores sugeriram, utilizando simulações de transporte de massas de ar e a assinatura isotópica do Zn medida no aerossol urbano e águas de chuva na França (Cloquet et al., 2006; Chen et al., 2009), que a contribuição do Zn antropogênico leve ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0,3\text{\textperthousand}$ ), proveniente da Europa, deve ter uma importante contribuição para as assinaturas medidas no aerossol do Atlântico.

Um recente trabalho foi realizado com amostras de neve, gelo e poeira do solo em 6 regiões montanhosas da República Tcheca, localizadas próximas de minerações de carvão e metais, fundições e usinas de geração de energia à base de carvão. Um resultado interessante está relacionado às composições isotópicas observadas nas amostras de cinzas provenientes das fundições de Příbram e Olkusz, que tiveram menores valores de  $\delta^{66}\text{Zn}$  para as maiores distâncias, 1 km ( $\delta^{66}\text{Zn} = -0,50\text{\textperthousand}$ ) e 5 km ( $\delta^{66}\text{Zn} = -1,50\text{\textperthousand}$ ), em

relação à esfarelita usada ( $\delta^{66}\text{Zn} = -0,23$  a  $0,02\text{\textperthousand}$ ). Esses resultados corroboram com estudos anteriores que demonstraram que o transporte em maiores distâncias é associado a partículas mais finas enriquecidas em Zn leve. Além disso, foi observada grande heterogeneidade nas composições isotópicas das amostras de gelo e neve, sendo que algumas regiões, que apresentaram valores de  $\delta^{66}\text{Zn}$  mais negativos, possivelmente receberam maior influência da emissão das fundições ( $\delta^{66}\text{Zn} = -0,47\text{\textperthousand}$ ) ou da queima de carvão ( $\delta^{66}\text{Zn} = -0,17\text{\textperthousand}$ ). No entanto, os autores salientaram a necessidade de caracterizar as assinaturas de outras fontes importantes na região, como a reciclagem do metal, para melhor explicar a heterogeneidade das composições isotópicas. (Voldrichova et al., 2014).

#### 2.4.3 Isótopos de Cobre

O cobre possui dois isótopos ( $^{63}\text{Cu}$  e  $^{65}\text{Cu}$ ) com abundâncias de 69,17 e 30,83%, respectivamente, sendo que os seus átomos são encontrados nos estados de oxidação de +1, +2 normalmente e, em alguns casos específicos, +3. A notação usada para representar a composição isotópica do Cu está descrita na equação 2.5.

$$\delta^{65}\text{Cu (\textperthousand)} = \left( \frac{(^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})\text{amostra}}{(^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})\text{padrão}} - 1 \right) \quad (\text{Eq. 2.5})$$

A maior parte dos estudos que aplicaram os isótopos de Cu em estudos ambientais, avaliaram o seu fracionamento em sistemas biogeoquímicos, no intuito de traçar processos físico-químicos ocorridos nos solos (Bigalke et al., 2011, 2010a,b), sedimentos (Petit et al., 2008; Thapalia et al., 2010), águas (Bermim et al., 2006) e plantas (Moynier et al., 2009). Em amostras de aerossol, apenas dois estudos foram realizados, sendo apenas um deles em duas megacidades (Dong et al., 2006; Ochoa et al., 2016). Um único estudo que avaliou os isótopos de Cu em uma refinaria de Pb-Zn, observou que a variabilidade das composições isotópicas nos minérios foi responsável pela maior variação ( $\Delta\delta^{65}\text{Cu} = 0,8\text{\textperthousand}$ ) observada em relação ao processamento, uma vez que o minério possuia valor de  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0,04\text{\textperthousand}$ , enquanto o resíduo apresentou  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0,21\text{\textperthousand}$ .

No estudo realizado por Dong et al. (2013), que avaliou o transporte da poeira do deserto de Sahel para o aerossol do Atlântico Norte, a composição dos isótopos de Cu

no aerossol ( $\delta^{66}\text{Cu}_{\text{NIST}} = -0,08 \pm 0,06\text{\textperthousand}$ ) foi mais próxima à composição observada na poeira do deserto ( $\Delta\delta^{66}\text{Cu}_{\text{poeira-aerossol}} = +0,16 \pm 0,06\text{\textperthousand}$ ), sugerindo maior contribuição dessa fonte para as concentrações de Cu. No entanto, os autores reforçaram a necessidade da caracterização de outras fontes importantes para o aerossol da região.

O único trabalho que avaliou os valores de  $\delta^{66}\text{Cu}$  em amostras de aerossol urbano, foi realizado em amostras de MP de Londres ( $\delta^{66}\text{Cu}_{\text{AE633}} = +0,37$  a  $0,97\text{\textperthousand}$ ) e Barcelona ( $\delta^{66}\text{Cu}_{\text{AE633}} = +0,04$  a  $0,33\text{\textperthousand}$ ). Apesar dos autores não caracterizarem as assinaturas isotópicas das fontes, a contribuição dessas para o aerossol foi estimada pelos fatores de enriquecimento de Sb, Al, Fe, Zn e Cu. Portanto, a contribuição dos veículos (freios) foi sugerida como predominante para as duas cidades, com exceção do período de inverno em Londres, quando foi observada uma razão Cu/Zn diferente daquela estimada para a emissão dos freios, sendo sugerida uma possível contribuição da combustão de carvão e óleo no MP desta cidade (Ochoa et al., 2016).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Nesse capítulo serão descritos os principais aspectos da área de estudo e as técnicas utilizadas para a coleta, análises isotópicas e elementares e medições do número e distribuição de partículas e concentração de CCN. Considerando que os detalhes dos equipamentos e procedimentos serão descritos nos artigos do próximo capítulo, optou-se por abordar os princípios das técnicas empregadas.

#### **3.1 Área de estudo**

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada no Estado de São Paulo na região sudeste do Brasil. A região está localizada na Bacia Sedimentar de São Paulo em uma altitude de 720 metros, cercada pela Serra da Cantareira ao norte, com altitudes de até 1200 metros, e a sudeste pela Serra do Mar, com altitudes acima de 800 metros. A RMSP é drenada pela bacia do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste (CETESB, 2006).

Essa região se destaca por ser a principal aglomeração urbana da América do Sul e a sexta do mundo, de acordo com relatório da Organização das Nações Unidas (ONU, 2014). A RMSP concentra cerca de 22 milhões de habitantes, sendo quase a metade da população do estado, em uma área de 8 mil km<sup>2</sup> distribuída em 39 municípios. Próximas a RMSP estão outras regiões metropolitanas, como a de Campinas, Baixada Santista, Sorocaba e Vale do Paraíba e Litoral Norte, que juntas com as aglomerações urbanas de Jundiaí e Piracicaba, integram a Macrometrópole Paulista, considerada a terceira maior mancha urbana do planeta. O município de São Paulo é o maior da RMSP e a capital do estado com uma população de 12 milhões de habitantes e uma densidade demográfica de aproximadamente 8 mil pessoas por km<sup>2</sup>, sendo quase 4 vezes maior que a da RMSP (IBGE, 2015).

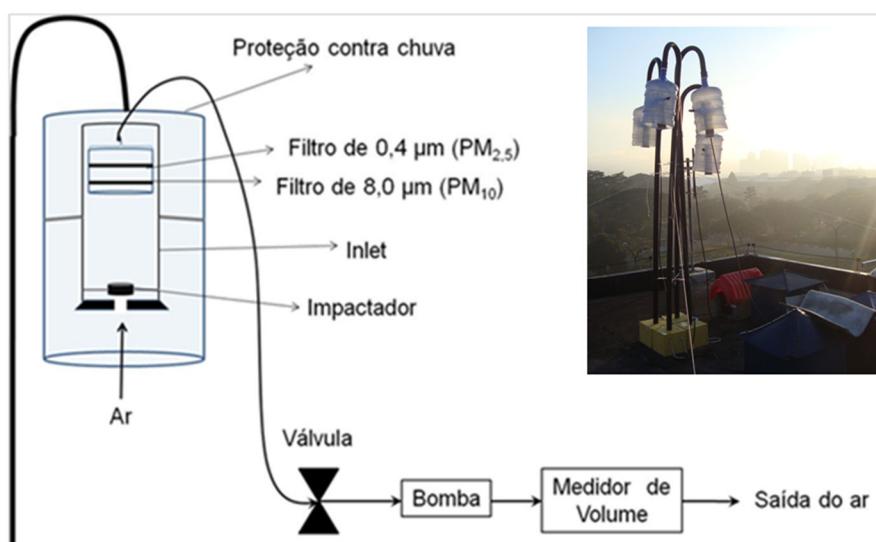
A qualidade do ar na RMSP é comprometida principalmente pelas emissões veiculares (fonte móvel) e industriais (fonte fixa), sendo que em 2014 havia em circulação cerca de 7 milhões de veículos, entre automóveis, caminhões, ônibus e motocicletas, o que corresponde a 48% da frota no estado. Esse total de veículos foi responsável pela emissão de 1,48 mil toneladas de material particulado para a atmosfera da RMSP, enquanto as indústrias emitiram cerca de 3,57 mil toneladas (CETESB, 2015). Os

principais complexos industriais estão localizados nas regiões de Osasco, Guarulhos e ABC (Santo André, São Bernardo do Campo e São Caetano). Além desses, a cidade de Cubatão, localizada na Baixada Santista a cerca de 40 km a sudeste de São Paulo, possui um importante complexo industrial com empresas de grande porte, como a Companhia Siderúrgica Nacional, que é uma das principais produtoras de aço do país.

### 3.2 Coleta das amostras

#### 3.2.1 Material particulado

As campanhas de coleta do material particulado da atmosfera da cidade de São Paulo para analisar os isótopos de Pb, Zn e Cu foram realizadas entre os dias 10 de julho e 18 de agosto de 2013 (inverno), e entre os dias 05 de fevereiro e 15 de março de 2014 (verão). As amostras de material particulado das modas grossa ( $MP_{10-2,5}$ ) e fina ( $MP_{2,5}$ ) foram coletadas em duplicata durante períodos de 12h, compreendidos por dia (07h às 19h) e noite (19h às 07h), totalizando 307 amostras. Para as coletas foi utilizado um sistema AFG (Fig. 3.1) que opera com um fluxo de  $16 L \ min^{-1}$ , possui suporte de filtro em acrílico (NILU, modelo 9634), utiliza filtros de policarbonato de 8,0  $\mu m$  ( $MP_{10}$ ) e 0,4  $\mu m$  ( $MP_{2,5}$ ), e tem a estrutura construída em PVC com conexões e impactador em teflon. Esse sistema foi montado na laje do IAG (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas) no campus Butantã da USP.



**Figura 3.1** - Esquema e foto do sistema de coleta do material particulado montado na laje do IAG-USP. O fluxo de ar de  $16 L \ mim^{-1}$ , aspirado por uma bomba e controlado por uma válvula, entra pela parte inferior do inlet e atinge os filtros de policarbonato onde o material é depositado.

As coletas realizadas na cidade de Cubatão, foram realizadas na estação de monitoramento da CETESB, na área industrial da Vila Parisi, utilizando um sistema de coletas automático que opera com fluxo de  $5,0 \text{ L min}^{-1}$ , baseado nos inlets AFG. As coletas do MP fino e grosso foram realizadas entre os dias 24 de julho e 20 de agosto de 2013 (inverno), e entre os dias 23 de fevereiro e 11 de março de 2014, no verão (Fig. 3.2).



**Figura 3.2** – Foto do local de coleta de material particulado na Vila Parisi, cidade de Cubatão. O círculo em vermelho indica o amostrador automático do tipo AFG.

Entre os dias 19 de agosto e 3 de setembro de 2014 o material particulado atmosférico foi coletado simultaneamente às medições de PNC e CCN com intuito de identificar as concentrações de metais e caracterizar as principais fontes. Essas coletas foram realizadas pela equipe do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG-USP, utilizando um impactador em cascata do tipo MOUDI (*Microorifice Uniform Deposit Impactor*) que opera com um fluxo de  $30 \text{ L min}^{-1}$ . Esse sistema possui dez estágios que separa as partículas por diâmetros de corte que variam entre  $10$  e  $0,01 \mu\text{m}$ . Cada estágio possui uma placa de impactação rotativa, que promove a deposição uniforme das partículas de diâmetro maior que o micro-orifício de cada estágio. As amostras foram coletadas em filtros de policarbonato de  $47 \text{ mm}$  de diâmetro com poros de  $8,0 \mu\text{m}$ .

A determinação da massa do aerossol em todas as campanhas foi realizada pela pesagem prévia dos filtros e após a coleta, ambas em duplicata. Para isso foi empregada uma balança microanalítica (Metler Toledo, modelo MX5) equipada com um kit

antiestática (Metler Toledo). As concentrações do material particulado ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) foram calculadas pela razão entre a massa e o volume medido.

### 3.2.2 Fontes Poluentes

Amostras que representam as principais fontes poluentes do aerossol da RMSP foram coletadas principalmente durante o período de coletas do material particulado nas campanhas do inverno de 2013. As amostras de combustíveis (álcool, gasolina comum, gasolina aditivada e Diesel) foram obtidas em dois postos de combustíveis de bandeiras diferentes (Ipiranga e Petrobrás) durante o mês de julho de 2013.

A coleta das amostras de pneus foi realizada em uma unidade de coleta de pneus usados, localizada no município de Osasco, que recebe pneus provenientes de borracharias de vários municípios vizinhos. Com objetivo de representar ao máximo a diversidade desse material, foram coletados pneus de automóveis, motos, caminhonetes e caminhões das principais marcas comercializadas (Goodyear, Pirelli, Bridgestone).

No intuito de caracterizar as contribuições da construção civil, foram selecionadas amostras de cimento Portland dos principais tipos disponíveis comercialmente: comum (CPI), composto (CP II), com grande quantidade (35 a 70%) de escória de alto forno (CPIII), pozolânico (CPIV) e pozolânico de alta resistência (CP IV ARI).

Além dos combustíveis, a caracterização das partículas emitidas diretamente pelos veículos é uma importante forma de representar essa fonte significativa para a RMSP. Dessa forma, a coleta do aerossol nos túneis com tráfego veicular intenso é uma maneira interessante de amostrar essas partículas. A coleta das amostras de material particulado em túneis foi realizada no túnel do Rodoanel em 2011, pelos técnicos do LAPAt-IAG e pelo grupo da Profª Pérola de Castro Vasconcellos do Instituto de Química da USP. As amostras foram coletadas com um amostrador de grande volume que opera com um fluxo de  $1104 \text{ L min}^{-1}$ , em filtros de quartzo, em um período de 12 horas.

A ressuspensão de poeira de rua é outra fonte importante de particulado atmosférico. As amostras de poeira de rua foram coletadas no inverno de 2013 nas principais vias de tráfego intenso, próximas a USP (Marginal Pinheiros, Avenida Politécnica e Avenida do Jaguaré) e também em um túnel da rodovia Imigrantes. As amostras foram coletadas com espátula de polietileno e armazenadas em plástico tipo

Ziploc. No laboratório foram quarteadas e peneiradas em frações <63 $\mu\text{m}$  e < 710  $\mu\text{m}$  (total).

### 3.3 Análise dos isótopos de Pb, Zn e Cu

Foram realizadas 244 análises nas amostras de material e fontes coletadas nas campanhas do inverno de 2013 e verão de 2014. As etapas de tratamento químico e análises das composições isotópicas de Pb, Cu e Zn foram realizadas no Centro Pesquisas Geocronológicas (CPGeo), Instituto de Geociências (IGc) da USP. Esse centro possui laboratórios equipados com salas limpas (classe 10000), assim como capelas de fluxo laminar e caixas de evaporação limpas classe 100. Os ácidos utilizados ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  e HF) para a dissolução ácida e nas etapas de separação química pela técnica de cromatografia por troca iônica, foram previamente destilados em um sistema de purificação de ácidos em Teflon (Savillex®, DST-100), pela técnica de *sub-boiling*, atingindo o grau ultrapuro. A água usada no laboratório é purificada por um sistema de osmose reversa seguido por um sistema milli-Q ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ).

#### 3.3.1 Tratamento químico e separação pela técnica de cromatografia por troca iônica

As amostras de material particulado, materiais de referência (rochas e particulado) e de algumas fontes (combustíveis, cimento) foram submetidas à dissolução com diferentes misturas de ácidos em bêqueres de teflon (Savillex®) em chapas aquecidas. No caso das amostras de poeira de rua (~50 mg) e pneus (~20mg), essas foram dissolvidas usando uma mistura de HF/ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  em um sistema de digestão de microondas (Mars 5, CEM corporation), equipado com cápsulas de Teflon e um sistema resistente à alta pressão. Os procedimentos de dissolução para cada tipo de amostra estão descritos nos subitens 4.2.1 e 4.2.2 do próximo capítulo.

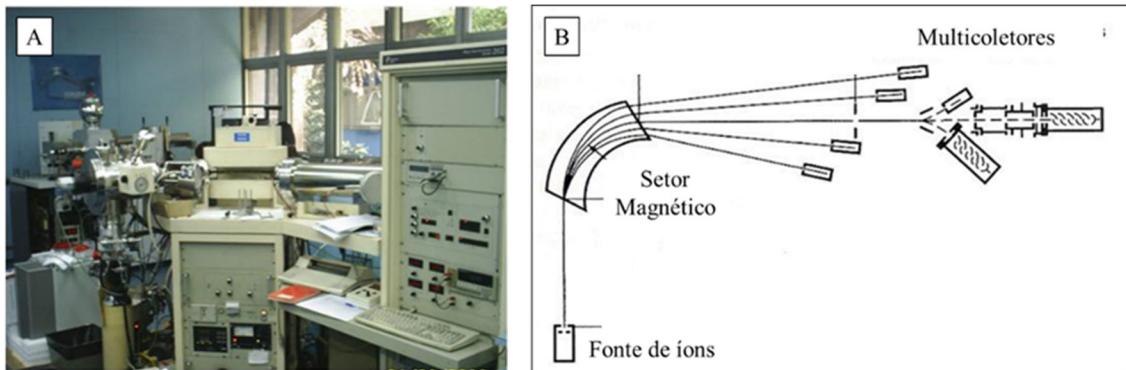
Para a separação dos isótopos de Pb, Cu e Zn e purificação do Pb e Cu em todas as amostras analisadas, um novo procedimento foi desenvolvido e implantado no CPGeo, baseado em trabalhos anteriores (Babinski et al., 1999, Dong et al., 2013). O processo de desenvolvimento e validação desse novo procedimento de separação sequencial está detalhado na seção 4.1 do próximo capítulo. De maneira geral, as técnicas de separação sequencial dos elementos, por cromatografia de troca iônica, consistem em separar os analitos em frações distintas seguidos por processos adicionais de purificação, no caso

dessas frações conterem interferentes provenientes da matriz da amostra. Basicamente, o processo de separação ocorre pela afinidade diferencial de alguns elementos, presentes na solução, pelos grupos catiônicos ou aniônicos presentes na resina. As purificações por troca iônica são amplamente empregadas nas análises dos isótopos, uma vez que normalmente a matriz das amostras contém grande quantidade de interferentes isobáricos que prejudicam a exatidão e precisão das medidas.

### 3.3.2 Análises instrumentais dos isótopos

As análises dos isótopos de Pb foram realizadas no espectrômetro de massas com termo ionização (TIMS, *Thermal ionization mass spectrometry*) e multicoletores, da Thermo Finnigan, modelo MAT262. As análises dos isótopos de Zn e Cu foram realizadas no espectrômetro de massas de duplo feixe com multicoletores e plasma indutivamente acoplado (MC-ICP-MS, *Multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry*), da empresa Thermo e da marca Neptune Plus. Ambos equipamentos são disponíveis no CPGeo.

O equipamento TIMS, utilizado na análise dos isótopos de Pb (Fig. 3.3a), é composto por uma fonte eletrotérmica que produz íons gasosos com uma pequena variação de energia ( $\sim 0,5$  eV), o que exclui a necessidade do sistema de duplo foco (Albarède & Beard, 2004). A amostra sólida é dissolvida em uma gota de sílica gel e ácido fosfórico e depositada em um filamento de rênio. Nesse filamento, por aquecimento térmico, a amostra é ionizada, gerando íons gasosos. Esse feixe de íons é colimado e acelerado por um sistema de lentes para o analisador de massas de setor magnético. O feixe de íons separado no setor magnético, de acordo com sua razão massa/carga, é detectado simultaneamente por um sistema de multicoletores (Fig. 3.3b). A detecção simultânea dos diferentes isótopos é uma vantagem importante para a precisão das razões isotópicas, enquanto a reproduzibilidade e exatidão são dependentes da calibração e ganhos dos amplificadores (Sato & Kawashita, 2002).

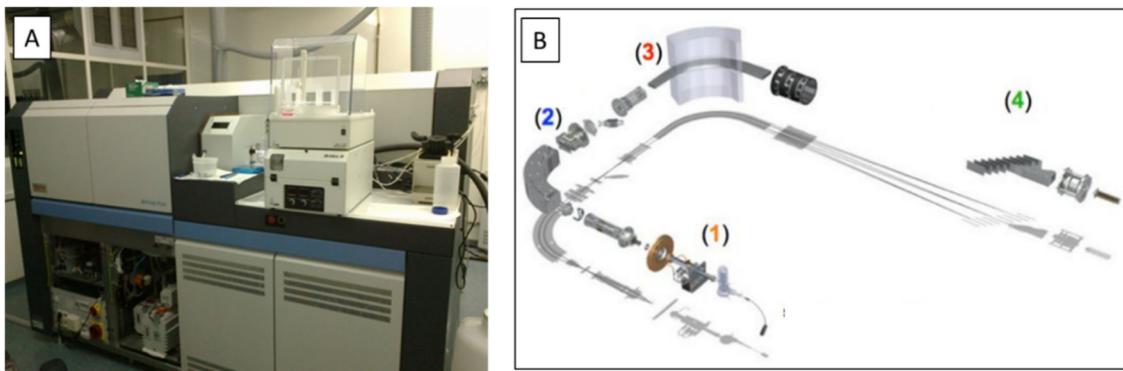


**Figura 3.3 –** A) Foto do Espectrômetro de massas por termo ionização com multi-coletor, Thermo Finnigan MAT262. B) Esquema ilustrativo dos principais componentes do espectrômetro (Platzner, 1997).

O advento do equipamento MC-ICP-MS (Fig. 3.4) foi um avanço significativo para a análise dos isótopos não-tradicionais (Cu, Zn, Fe, Cr, etc.), devido à alta eficiência de ionização ( $\sim 15,8$  eV) do plasma de argônio, na faixa de duas ordens de magnitude em comparação ao TIMS, o que favorece a análise da maior parte dos elementos da tabela periódica (Albarède & Beard, 2004). Na Figura 3.4b está esquematizado os principais componentes do MC-ICP-MS em uma geometria Nier-Johnson (configuração padrão C), que favorece a transmissão eficiente do feixe iônico ao longo do instrumento (Becker, 2007):

- 1) **Sistema de introdução de amostras e plasma de Ar:** A amostra em solução é introduzida em um nebulizador pneumático que fragmenta a amostra gerando um aerossol ( $\sim 10 \mu\text{m}$ ), que entra em uma câmara de expansão de duplo passo, na qual uma pequena fração ( $\sim 2\%$ ) do aerossol mais fino chega até o plasma. O plasma é gerado em uma tocha de quartzo pelo gás Argônio, que também tem a função de resfriar e carregar a amostras, sendo que o plasma é mantido por um campo eletromagnético, proveniente de uma bobina de radiofrequência, com potência de 1 a 1,5 kW e frequência de 27 ou 40 MHz.
- 2) **Analisador eletrostático:** O feixe iônico com diferentes energias proveniente do plasma é extraído pelo cone de amostragem e focalizados por lentes no analisador eletrostático. Portanto, a função desse componente é focar esses íons, através do campo elétrico, que são direcionados para o magneto.

- 3) Setor Magnético:** O magneto separa os íons acelerados por deflexão do feixe iônico de acordo com a sua razão massa/carga, gerando feixes resolvidos de massa que são detectados e quantificados pelos multicoletores.
- 4) Multicoletores:** Esse componente opera com sistemas combinados de detectores, do tipo de copos de Faraday e multiplicador de elétrons secundários.

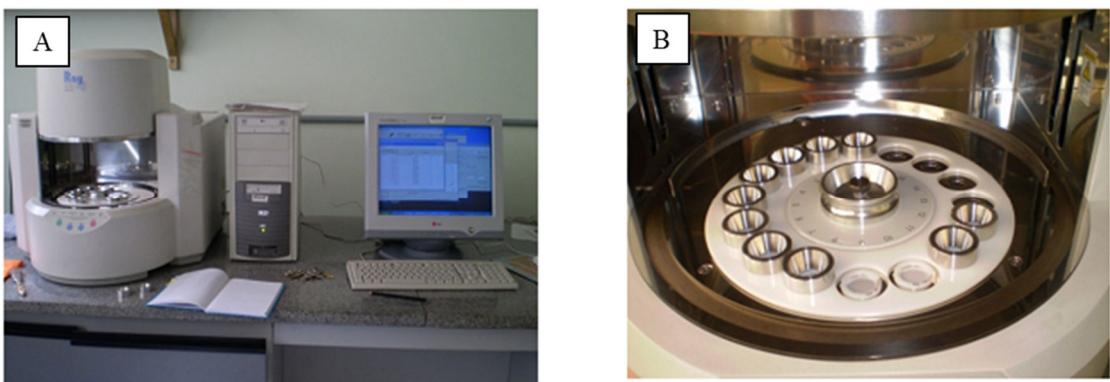


**Figura 3.4** – A) Foto do equipamento MC-ICP-MS, marca Thermo e modelo Neptune Plus, disponível no Centro de Pesquisas Geocronológicas do Instituto de Geociências da USP. B) Esquema do MC-ICP-MS. A numeração corresponde aos principais componentes do equipamento: 1) Sistema de introdução de amostras e plasma de argônio, 2) Analisador eletrostático, 3) Setor Magnético, 4) Multicoletores. Esquema extraído do site da empresa Thermo Scientific.

### 3.4 Análises elementares e de *black carbon*

#### 3.4.1 Análises elementares por Fluorescência de Raios-X

O material particulado coletado durante as campanhas de inverno e verão, coletados nos filtros de policarbonato, foram submetidos à análise elementar através da técnica de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDXRF, 5-50 kV, *Energy dispersion X-ray fluorescence*). Foi utilizado o equipamento da marca Shimadzu, modelo Rigaku, RIX 300, localizado no LAPAt-IAG da USP (Fig. 3.5), que possui uma fonte de raios X (Rh) e detector de Si(Li) resfriado com nitrogênio líquido.



**Figura 3.5 – A)** Equipamento de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF), modelo Rigaku, RIX 300, da empresa Shimadzu, localizado no LAPAt-IAG/USP. **B)** Câmara de vácuo e suporte circular de amostras. As amostras foram fixadas em suportes plástico e presas por pesos metálicos. Figuras extraídas de Oyama, 2010.

O princípio da análise por fluorescência de raios X consiste na remoção de elétrons das camadas K e L a partir da energia proveniente de um tubo de raios X. Esse processo gera um íon excitado com vacância nessas camadas, que são preenchidas com elétrons provindos de camadas mais energéticas, sendo que essas transições eletrônicas são responsáveis pela emissão de energia (raios X) em linhas características dos elementos presentes na amostra. O sistema de detecção por energia dispersiva (ED) é constituído por um seletor de pulsos que isola os pulsos de diferentes energias em canais específicos, resultando em um espectro de raios X (Jenkins, 1988). Esse espectro foi processado utilizando o programa WinQXas (*Windows Quantitative X-ray Analysis System*), disponibilizado pela Agência Internacional de Energia Nuclear (IEAE). A quantificação dos elementos foi baseada na calibração realizada a partir de padrões certificados previamente medidos.

#### 3.4.2 Determinação de *black carbon* por refletância

As concentrações de *black carbon* (BC) foram determinadas nas amostras de material particulado pela técnica de refletância de luz reduzida, utilizando um Refletômetro (*Diffuson System EEL 43M*) disponível no LAPAt-IAG. Esse refletômetro opera com uma lâmpada de tungstênio que emite a radiação visível, sendo que a radiação refletida é detectada por um fotosensor. A medida da refletância é inversamente proporcional à quantidade de radiação absorvida pela amostra, que por sua vez é relacionada a quantidade de BC contido no material particulado depositado no filtro. A

equação 3.1, utilizada para calcular as concentrações de BC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) nos filtros de policarbonato, foi obtida empiricamente e recentemente revalidada por Hetem (2014) com base em padrões de negro de fumo e na curva de calibração de refletância (%) vs concentração de BC.

$$\text{BC} = \{82,79 - [73,2 \cdot \log(R) + 15,9 \log_2(R)]\} \cdot \frac{A}{V} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

na qual BC equivale à concentração de *black carbon* em ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), R à refletância (%) medida nas amostras, A à área do filtro ( $\text{cm}^2$ ) e V ao volume de ar amostrado ( $\text{m}^3$ ).

### **3.5 Análises do número de partículas e dos núcleos de condensação de nuvens**

No inverno de 2014, entre os meses de agosto e setembro, foram monitoradas continuamente as concentrações em número (PNC) e a distribuição de tamanho das partículas (PND, *particle number distribution*) presentes na atmosfera com o equipamento SMPS (*scanning mobility particle sizer*). A formação e concentrações de CCN foram monitoradas por uma câmara de CCN de gradiente térmico em fluxo contínuo acoplada a um contador de partículas. Esses equipamentos ficaram abrigados em uma sala na laje do IAG e foram operados pelos técnicos do LAPAt-IAG e do laboratório de Física Aplicada do Instituto de Física da USP.

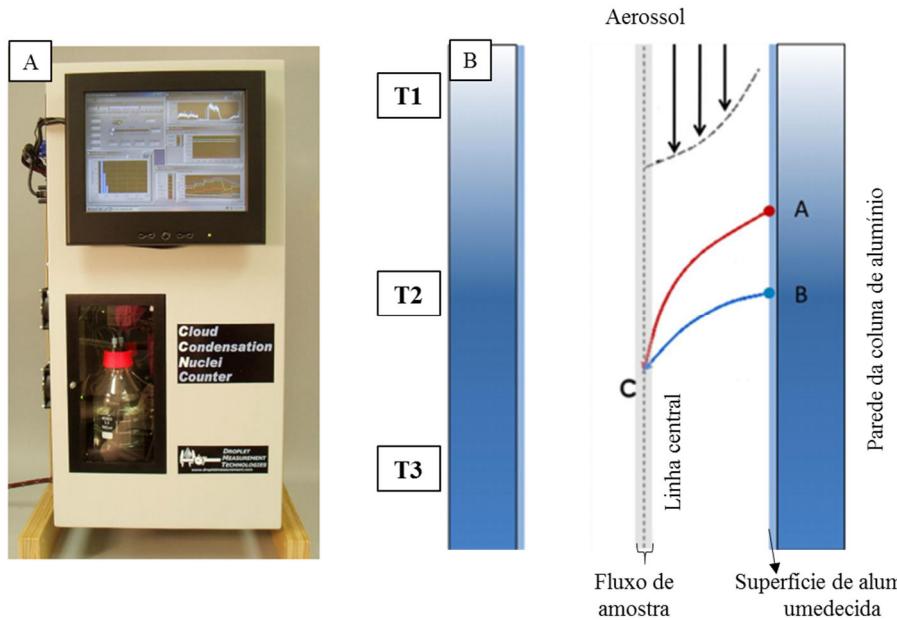
#### **3.5.1 Distribuição por tamanho e número de partículas**

O SMPS (TSI, modelo 3936) é equipado com um analisador eletrostático de partículas (DMA, *differential mobility analyzer*; TSI, modelo 3080) e um contador de partículas (CPC, *condensation particle counter*; TSI, modelo 3010). O princípio do DMA se fundamenta na mobilidade elétrica das partículas, inversamente proporcional ao seu tamanho, de maneira que as faixas de tamanho do aerossol polidisperso são selecionadas de acordo com o campo elétrico aplicado em uma haste de alta voltagem, centralizado no analisador. A concentração em número de partículas do aerossol monodisperso, que sai do analisador, é contada por um CPC. Nesse compartimento, as partículas crescem pela condensação do vapor de butanol, sendo detectadas pelo espalhamento da radiação provindo de um feixe de laser (Harrison et al., 1999; Morawska et al., 1999).

### 3.5.2 Concentração dos núcleos de condensação de nuvens

A Figura 3.6a mostra a foto do equipamento contador de CCN utilizado nesse estudo (DMT, CCN-100). Na Figura 3.6b está esquematizada a câmara de CCN de gradiente térmico em fluxo contínuo, que opera com o princípio da difusão desigual do calor e do vapor de água para gerar uma condição de supersaturação. O vapor de água (B) se difunde mais rapidamente em relação ao calor (A) das paredes da coluna para a linha central (C). Isso ocorre devido à menor massa molar da água em comparação com as moléculas presentes no ar (p. ex. O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>), nas quais o calor se difunde por colisão mais lentamente do que as moléculas de água. Considerando que a temperatura é crescente nas paredes da coluna (T<sub>1</sub> < T<sub>3</sub>) e que nessas existe a saturação de vapor de água homogênea, então a temperatura e a pressão de vapor em B é maior do que em A, enquanto a pressão de vapor no ponto B é igual ao C (Fig. 3.6b). No entanto a temperatura em C é menor do que em B, o que gera uma condição termodinamicamente instável, de modo que, o vapor de água supersaturada se condensa no aerossol para alcançar o equilíbrio, de maneira similar ao processo de formação de gotas de nuvens na atmosfera (Robert & Nenes, 2005).

Na linha central, sob condições de supersaturação bem controlada e quase-uniforme, as partículas de aerossol que tiverem uma supersaturação crítica (Sc) menor que a supersaturação nessa linha irão ser ativadas, enquanto aquelas com Sc maiores, não serão ativadas (Fig. 3.6b). O fluxo de amostra que sai da coluna é direcionado para um contador óptico de partículas (OPC, *optical particle counter*), que irá contar o número de partículas ativadas com tamanhos de 0,75 a 10 µm. O OPC é equipado com um diodo a laser (660 nm) como fonte de luz e com 20 canais que selecionam as partículas ativadas em diferentes faixas de tamanho. Essa é uma informação importante para se estudar o espectro do CCN em diferentes condições ambientais e de supersaturação (Robert & Nenes, 2005).



**Figura 3.6 –** A) Foto do equipamento de contagem de CCN disponível no LAPAt-IAG. B) Esquema da câmara de CCN de gradiente térmico em fluxo contínuo, onde T1 a T3 correspondem ao gradiente de temperatura ao longo da coluna. No esquema, A representa a difusão do calor e B a difusão do vapor de água. A foto e o esquema foram extraídos do manual de operação do equipamento, disponível em <<http://www.dropletmeasurement.com>>.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados e discussões do estudo e que estão divididos em 3 seções redigidas na forma de manuscritos científicos e uma no formato convencional utilizado na tese. A primeira seção descreve o desenvolvimento e validação do procedimento químico-analítico para determinação dos isótopos de Pb, Zn e Cu em amostras de aerossol e fontes poluentes, enquanto nas outras duas seções subsequentes são discutidos os resultados da variabilidade das composições isotópicas de Pb, Zn e Cu nos aerossóis e a contribuições das fontes poluentes. Na última seção é apresentado o estudo que verificou o impacto das fontes locais e remotas na ativação dos CCNs.

### 4.1 Desenvolvimento e validação do procedimento para análise dos isótopos de Pb, Zn e Cu.

As etapas de desenvolvimento e validação do procedimento de separação química sequencial dos elementos Pb, Zn e Cu e determinação das suas composições isotópicas estão descritas no manuscrito científico intitulado “*Novel analytical procedure for combined Pb, Zn and Cu isotope ratio determinations in aerosol samples and man-made materials: implications on atmospheric pollution tracing*”. Esse manuscrito será submetido ao periódico internacional *Talanta*.

Nesse trabalho foi proposto um novo procedimento para a análise dos isótopos de Pb, Zn e Cu a partir de uma única solubilização das amostras de material particulado ou fontes. Essa característica tem como principal vantagem a eliminação da etapa de corte dos filtros ou partição da amostra, necessário em procedimento individuais de purificação, o que favorece a manutenção de baixos brancos analíticos e a melhoria da precisão das medidas. A eficiência da separação dos elementos Pb, Zn e Cu foi verificada pela preparação de curvas de eluição de um material de referência (BCR-2) e uma amostra de material particulado. A precisão combinada do procedimento analítico foi aferida em 0.035 ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), 0.1‰ ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) e 0.13‰ ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ ) com base nas análises de materiais de referência geológicos e ambientais, além de amostras de material particulado e fontes. A exatidão do procedimento foi confirmada pela comparação das composições isotópicas de Pb, Zn e Cu obtidas nesse estudo, para alguns materiais de referência, com aquelas reportadas na literatura. A partir desse procedimento analítico validado foi possível verificar pela análise de amostras de material particulado e fontes poluentes, o

grande potencial do uso conjunto dos isótopos de Pb, Zn e Cu para discriminação e identificação das assinaturas isotópicas dessas fontes nas amostras de material particulado em diferentes dias.

**Novel analytical procedure for combined Pb, Zn and Cu isotope ratio determinations in aerosol samples and man-made materials: implications on atmospheric pollution tracing**

**Authors:** Souto-Oliveira, C.E.<sup>1,2\*</sup>; Babinski, M.<sup>1</sup>; Araújo, D.F.<sup>3-4</sup>; Weiss, D.J.<sup>5,6</sup>; Ruiz, I.R.<sup>1</sup>

1 – Centro de Pesquisas Geocronológicas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, Rua do Lago, 562, São Paulo, SP, Brazil

2 – Centro de Estudos Químicos, UNIFIEO, Av. Franz Voegeli, 300, Osasco, SP, Brazil

3 – Universidade de Brasília, Instituto de Geociências, Campus Darcy Ribeiro, L2, Asa Norte, Brasília, Distrito Federal, Brazil.

4 – Géosciences Environnement Toulouse, GET—UMR 5563 CNRS, Université Paul Sabatier, IRD, 14 Edouard Belin, 31400, Toulouse, France.

5 – Imperial College London, Earth Science and Engineering, London, SW7 2AZ, U.K.

6 – The Natural History Museum, London, SW7 5PD, U.K.

**\*Corresponding author:** carlos.edu.oliveira@usp.br

**Abstract**

Combining multiple isotope systems is a powerful approach to improve the identification of toxic metal sources in aerosols and to identify their transport pathways in the atmosphere. To achieve this, a single ion exchange procedure is needed that combines the individual separation protocols for the different metals because of sample size limitation of aerosols and of low mass and elemental concentrations of target elements. To this end, we developed and validated a new method for the combined analysis of Pb, Cu and Zn isotope ratios in aerosols. The methodology encompassed a new chromatographic sequential separation protocol and instrumental investigation regarding the mass-bias effects using MC-ICP-MS for Cu and Zn. Lead was analyzed using TIMS. Validation was carried using geological and environmental reference materials and representative pollutant sources (cement, road dust and tires) typically found in aerosols. Purification efficiency and element recovery of the combined separation procedure were

determined for BCR-2 basalt and an aerosol sample. Typical precision was 0.1‰ for  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ , 0.13‰ for  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ , and 0.035 for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ( $\pm 2\text{SD}$ ). Applying the new method to a study of Pb, Cu and Zn isotope composition in urban aerosol from the São Paulo megacity showed the following ranges of isotope ratios: for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  between 1.17 and 1.25, for  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  between 0.18 and 0.95 ‰, and for  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  between 0.12 to 0.60‰. These were within the range found in the suspected pollutant sources including road dust, tires, cement, gasoline exhaust and industrial areas. Therefore, urban and industrial emissions can be traced and discriminated using these isotopic systems, demonstrating the great potential of the multi-isotopic systems (Pb, Cu and Zn) to future source apportionment studies in urban aerosols.

**Keywords:** Multi-isotopic systems; Ion exchange chromatography; Pb, Cu, Zn isotopes; non-traditional isotopes; aerosol; reference material; urban pollution

## 1 Introduction

Urban aerosol pollution is a global environmental problem with a prominent effect on public health, having been related to cancer, cardiovascular, neurological and respiratory diseases, which result in millions of deaths each year (WHO, 2015). Particulate matter (PM) is the generic term used for a complex mixture of particles suspended in air, which vary in size and composition and are produced by a wide variety of geogenic and anthropogenic activities (Poschl, 2005). Major sources of PM in the world are from industry, power plants, refuse incinerators, vehicular traffic, construction activities, fires, road dust and geogenic wind-blown dust. Considering the risks of high PM concentration that may be found at certain sites and times, and the consequential metal species exposure to humans, the signatures of and discrimination between main air pollutant sources is of great importance to monitor emissions and support policy decisions by regulating agencies and authorities (Kumar et al., 2014; Saiki et al., 2014; Miranda et al., 2012; Kampa and Castanas, 2008).

In the last years, metal isotope ratio analyses have been combined to obtain complementary information about sources and pathways of pollutants in the environment, including anthropogenic aerosol emissions from industries, metallurgy and coal plants (Cloquet et al., 2006; Gioia et al., 2008, 2010, 2016; Widory et al., 2004, 2010; Migliavacca et al., 2012). Widory et al. (2010) used Sr and Pb isotopes to identify coal combustion and cement plants as the main sources of particles in the atmosphere of Beijing, whereas Sherman et al. (2015), employing Pb, Sr and Hg isotopes discriminated between the contributions of coal combustion and industrial emissions, as primary sources of the precipitation of these metals over the Great Lakes region in North America.

Of special interest is the multi-isotopic system comprised of Pb, Cu and Zn, since these elements are important constituents of several man-made materials and technological devices whose cycles are drastically altered by anthropogenic activities.

The atmosphere is the major recipient of anthropogenic Pb, released from numerous human activities (mining, smelting and combustion). The radiogenic isotopes  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}$  are products of radioactive decay of  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  and  $^{232}\text{Th}$  nuclides, respectively. Lead isotope ratios are not significantly fractionated during emission, transport and depositional processes, retaining the original isotopic composition of their sources in environmental samples, which is a relevant feature to determine source fingerprint (Dolgopolova et al., 2006; Komárek et al., 2008). In contrast, zinc isotopes undergo mass dependent fractionation during high temperature industrial processes as well as coal combustion leading to the formation of anthropogenic byproducts isotopically distinct from those of natural materials (Sonke et al., 2008; Mattielli et al., 2009; Borrok et al., 2010; Ochoa et al., 2015). This characteristic has enabled the usage of Zn isotopes to identify and quantify pollutants from different origins such as sewage, urban pollution, tire wear, wastes, etc. (Cloquet et al., 2006; John et al., 2007; Weiss et al., 2008; Sonke et al., 2008; Mattielli et al., 2009; Voldrichova et al., 2014, Yin et al., 2015; Chen et al., 2009, Thapalia et al., 2010; Sivry et al., 2008). Similarly, Cu isotopes undergo isotopic fractionation in redox processes, and therefore have been applied to assess contaminant pathways and reactions in soils polluted by wine production (El Azzi et al., 2013) and metals lag (Bermin et al., 2006; Moyner et al., 2009; Bigalke et al., 2010, 2011). Recently, Ochoa et al. (2016) used Cu isotopes measured in PM from Barcelona and London to suggest abrasion and combustion emissions as the main pollutant sources of these metals in those cities. Receptor modelling studies have used Cu as an elemental marker for vehicular emissions due to the high quantities of this element in brakes, designating it as a potential isotopic tracer for traffic emissions (Andrade et al., 2012).

Despite the great potential of Pb, Cu and Zn multi-isotopes in the investigation of atmospheric pollution issues, their analysis in aerosols samples is an analytical challenge. These samples contain typically few micrograms of each element ( $\sim 100\ \mu\text{g}$ ) per filter, making imperative a sequential chromatographic separation in order to attain lower procedural blanks and prevent sample split. Apart from sample preparation, instrumental fractionation correction must also be performed to avoid artifacts on the isotopic determination of Cu and Zn. A first protocol for Zn separation in aerosol samples was

developed by Gioia et al. (2008), and subsequently for both Cu and Zn by Dong et al. (2013). However, the feasibility to separate simultaneously the three isotopic systems, Cu, Zn and Pb has not been explored.

The purpose of the present work was to investigate the potential of multi-isotopic signatures of Pb, Cu and Zn in main pollutants sources to address source discrimination in urban areas and long-range transportation from industrial region. To this end, a new methodology for combined separation of Pb, Cu and Zn and their isotopic determination in aerosol and urban sources was developed and validated, using reference materials (RMs) and environmental samples (road dust, tyre, cement). In addition, we report the first Pb and Cu isotopic compositions for NIST-2783 aerosol RM.

## 2 Material and Methods

### 2.1 Reagents, reference materials and environmental samples

All chemical procedures were conducted in clean room laboratory (class 10000) and laminar flow hoods (class 100) at the Center of Geochronological Research, University of São Paulo (USP). Ultrapure acids (HCl, HNO<sub>3</sub> and HF) were obtained using the Teflon still Acid Purification System (Savillex®, DST-100). Diluted solutions were prepared using Milli-Q ultrapure water (18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>). Dispensable components (pipette tips, tubes) were washed with HNO<sub>3</sub> 50% (v v<sup>-1</sup>) solution and ultrapure water prior to their use. PFA Teflon beakers (Savillex®), used in all procedures, were cleaned by boiling in 50% HNO<sub>3</sub> and 50% HCl (v v<sup>-1</sup>), separately for 1 hour each.

A set of environmental (NIST 2783 aerosol, 2709 San Joaquin soil, 1646a Estuarine sediment, 1573a Tomatoes leaves) and geological (BCR-1, BCR-2, BHVO-2, AGV-1) RMs, and environmental samples (aerosol, road dust, tires, cement) were selected to develop and validate the analytical procedure, including ion exchange chromatography separation protocol and isotope measurements by MC-ICP-MS. Urban PM samples were collected at the USP campus in São Paulo city, Brazil, during August, 2013. PM samples were separated in coarse and fine particles with aero-dynamic diameter between 2.5 and 10 µm (PM<sub>10-2.5</sub>) and below 2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>), respectively, using polycarbonate membranes (Whatman®, Nuclepore), an inlet and NILU® filter holder system. Road dust and cement samples (type Portland II) were stored in Ziploc plastic bags in order to avoid contamination, whereas pieces of a tire sample were cut using ceramic knife.

## 2.2 Sample dissolution

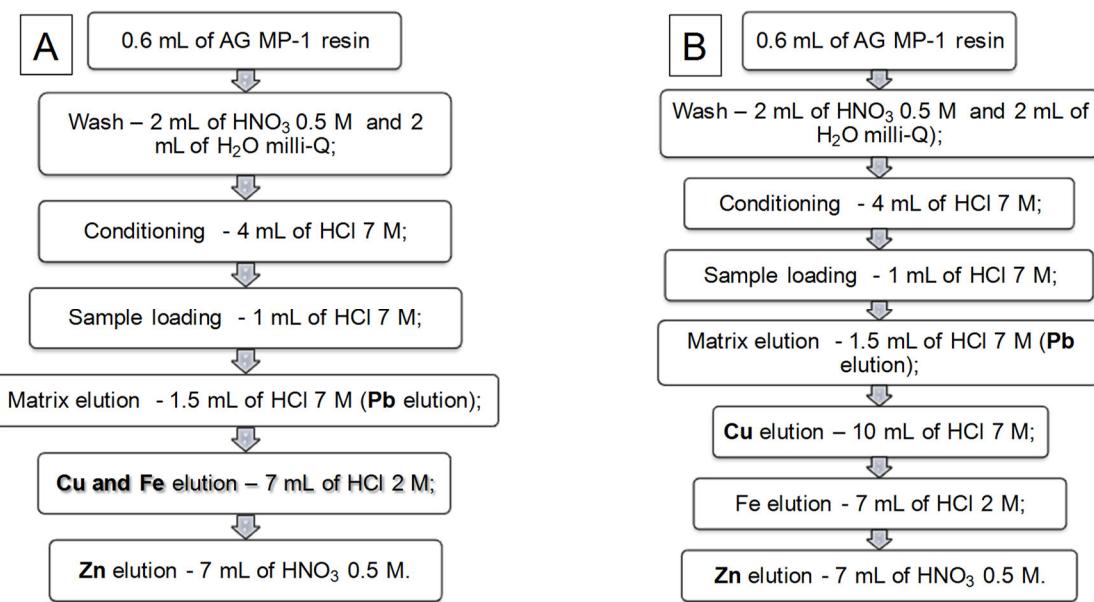
About 10 to 50 mg of geological reference materials (USGS) were weighted in Savellex® beakers and dissolved in 4.0 mL of HNO<sub>3</sub>/HF (1:3) mix at 120°C for 5 days. After evaporation, 4.0 mL of HCl 7.0 mol L<sup>-1</sup> were added and the mixture was heated at 120°C for 24h. The solution was dried and the residue dissolved in 1.0 mL of HCl 7.0 mol L<sup>-1</sup>. About 50 mg of road dust and 20 mg of tyre were dissolved in acid mixture (HNO<sub>3</sub>/HCl/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) using a microwave digestion system (Mars 5, CEM corporation), operating with high pressure system using and temperature-resistant Teflon vessels.

Aerosol samples were dissolved using 4.0 mL of HF/HNO<sub>3</sub> (2:1) mix in a Savellex® beaker on a hot plate at 120°C for 3 days. After evaporation, 3.0 mL of HCl 7.0 mol L<sup>-1</sup> were added and heated to 120°C for 24h. This solution was dried, then dissolved in 1.0 mL of HCl 7.0 mol L<sup>-1</sup>, and finally separated in aliquots of 70% (v/v) to perform ion exchange chromatographic separation followed by measurements of isotopic compositions and 30% (v/v) to determine of elemental concentrations of Pb, Cu and Zn. The second aliquot was split into two aliquots, one of which was used to determination of Pb concentration by ID-TIMS, while the other was used to analysis of Cu and Zn concentrations in MC-ICP-MS (Neptune Plus, double focus system, Thermo Scientific)

## 2.3 Ion-exchange purification experiment design

Two procedures previously developed for Cu and Zn separation in an anion exchange resin AG-MP1 (200-400 mesh, BioRad®) were evaluated to choose the best procedure for the sequential separation of Pb, Cu and Zn (Gioia et al., 2008 – Procedure 1 (P1); Dong et al., 2013 – Procedure 2 (P2), Fig 1). In procedures 1 and 2, resin conditioning, sample loading and matrix elution steps were performed using 4 mL, 1 mL and 1.5 mL of HCl 7.0 mol L<sup>-1</sup>, respectively (Fig. 1). The main difference of these procedures is related to Cu elution, being Cu eluted in the same fraction of Fe in P1 and in separated fractions in P2. In both procedures Zn is eluted with 7 mL of HNO<sub>3</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup>. Possible isotope fractionation of Cu and Zn during these procedures were tested using an artificial solution, containing the analytes (in ppm) (Cu (0.15), Zn (0.5), Pb (0.1)) and main interfering elements (Mg (2), Al (7), Ca (7), Ti (0.5), Cr (0.1), Fe (8), Ni (0.1), Ba (0.1)). In addition, a purification procedure for Pb, that uses AG1-X8 resin (100-200 mesh, BioRad®), was performed (Babinski, et al., 1999). The separation efficiency of combined chromatographic protocol in real samples was evaluated through the elution curves of an

unknown aerosol sample and a geological RM (BCR-2 basalt). These samples reproduce complex matrix conditions with high elemental concentrations (BCR-2) and low analytes concentrations (urban aerosol). A Bio-Rad polypropylene column (2.0 mL of resin support and 10.0 mL reservoir) was used to accomplish Pb, Cu and Zn separations with AG-MP1 resin. Before packing, the AG-MP1 anionic resin was treated with  $\text{HNO}_3$  0.5 mol L<sup>-1</sup> and H<sub>2</sub>O, and stored in  $\text{HNO}_3$  0.1 mol L<sup>-1</sup>, whereas the AG1-X8 anionic resin was washed with H<sub>2</sub>O and HCl 6.0 mol L<sup>-1</sup> separately for three times and stored in H<sub>2</sub>O.



**Figure 1** - Chemical separation procedures for Cu and Zn. **(A)** Modified from Gioia et al. (2008). **(B)** Proposed by Dong et al. (2013). These procedures were tested with standard solutions to verify isotopic fractionation of Cu and Zn.

#### 2.4 Elemental concentration and yields from acid digestion and ion exchange procedure

For all samples, blanks and subaliquots of elution experiments, elemental concentrations of Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba and Pb were determined using an ICP-Q-MS (X series II, Thermo Scientific). Isotopes of <sup>25</sup>Mg, <sup>27</sup>Al, <sup>43</sup>Ca, <sup>49</sup>Ti, <sup>52</sup>Cr, <sup>54</sup>Fe, <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu e <sup>66</sup>Zn were measured in CCT mode (collision cell technology), whereas <sup>137</sup>Ba, <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb and <sup>208</sup>Pb were analyzed in the standard mode. Accuracy (certified value  $\pm$  10%) and precision (2s) of measurements were evaluated using SLRS-5 river water RM. Complete recoveries of acid dissolution procedure were assessed using certified reference materials, i.e. BCR-2 and BHVO-2 (basalt) and NIST-9783 (aerosol). To assess recovery of Cu and

Zn follow in the ion exchange procedure, elemental concentrations of study samples and reference materials were measured before and after ion exchange procedure in a MC-ICP-MS (Neptune Plus, double focus system, Thermo Scientific).

## 2.5 Instrumental fractionation correction

Instrumental mass fractionation (or mass bias) corresponds to the variable transmission of ion beam in the spectrometer, which result in inaccuracies in isotope ratios measurements (Albarède and Beard, 2004). The causes of instrumental fractionation are physically elusive and probably arise from the supersonic expansion of ions through sampling cone. In addition, space-charge effects in the skimmer cone, because of mutual Coulombian repulsion of charges, is another important source of fractionation (Archer & Vance, 2004; Albarede et al., 2015). Thus, the mass fractionation must be corrected and different correction methods were tested using standard solutions and RM in many analytical sessions.

- **direct Sample Standard Bracketing (d-SSB):** sample is measured between two standard runs (eq. 1 and 2). This approach assumes that samples and standards fractionate to the same degree during analytical session. Nevertheless, this assumption does not account to temporal fractionation fluctuations that occur between standard and sample measurement (Marèchal et al., 1999; Mason et al., 2004).
- **External Normalization:** instrumental fractionation ( $f$ ) can also be monitored using a dopant element, which is assumed to have similar fractionation of the analyte. This approach is commonly used for Cu and Zn isotope measurements. It can use different mathematical equations such as modified Sample Standard Bracketing (m-SSB), exponential Sample Standard Bracketing (en-SSB) and External Empirical (fCu should be fZn and vice versa) Normalization (EEN) (Marèchal et al., 1999; Mason, et al., 2004; Peel et al., 2008). The m-SSB requires  $f_{analyte} \approx f_{dopant}$ , while en-SSB and EEN presume a constant ratio for analyte and dopant fractionation ( $f_{analyte}/f_{dopant}$ ) during an analytical session. The en-SSB and EEN are derived from an exponential law (eq. 3 and 4):

$$\delta^{65}\text{Cu} (\%) = \left( \frac{(^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}}{(^{65}\text{Cu} / ^{63}\text{Cu})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

$$\delta^{6X}\text{Zn} (\%) = \left( \frac{(^{6X}\text{Zn} / ^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{6X}\text{Zn} / ^{64}\text{Zn})_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (2)$$

$X = 6, 7 \text{ or } 8$

$$R_{Cu} = r_{Cu} (65/63)^{f_{Cu}} \quad (3)$$

$$R_{Zn} = r_{Zn} (6X/64)^{f_{Zn}} \quad (4)$$

where  $r$  corresponds to the measured ratio and  $R$  to the corrected ratio.

The precision of these methods is dependent of high fractionation to achieve a well-defined  $\ln(r_{Zn}) \times \ln(r_{Cu})$  linear plot, which is obtained under instrumental instability (Mason et al. 2004, Archer and Vance, 2004, Petit et al. 2008). In the en-SSB, instrumental fractionation ( $f$ ) of dopant (e.g., Cu) is calculated using eq. 3, whereas the  $R$  (e.g.,  $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ ) of analyte and standard is estimated by  $f_{Cu}$ . The relationship  $f_{Cu}/f_{Zn}$  is obtained by the angular coefficient (slope,  $S$ ) of  $\ln(r_{Zn}) \times \ln(r_{Cu})$  linear plot (eq. 5), followed by the calculation of  $\delta^{66/64}\text{Zn}$ . In the EEN,  $\ln(r_{Zn}) \times \ln(r_{Cu})$  linear plots of sample and standard are obtained by ratios of analyte and dopant. Thus, considering similar angular coefficients of these linear arrays ( $(f_{Cu}/f_{Zn})_{\text{standard}} = (f_{Cu}/f_{Zn})_{\text{sample}}$ ), the difference in the intercepts is a function of differences in isotopic compositions (Peel et al., 2008).

$$S = \frac{f_{Cu} \cdot \ln(65/63)}{f_{Zn} \cdot \ln(6X/64)} \quad (5)$$

The instrumental fractionation is also influenced by analyte/dopant proportions used in the samples and references standards (Chen et al., 2009; Petit et al, 2008; Araújo et al., 2016). Since instrumental fractionation behavior of each instrument can vary, even those of same model, it requires investigations in order to optimize the best proportion of dopant/analyte to be used (Araújo et al., 2016; Chen et al., 2008). Here, we performed measurements for Cu and Zn USP standard solutions and geological RMs, with concentrations varying from 100 to 600 ppb in different Cu/Zn ratios.

## 2.6 Isotopic composition measurements

The Cu and Zn isotope measurements were carried out in a MC-ICP-MS Neptune Plus (double focus system, Thermo Scientific). The sample introduction system was a low-flow nebulizer ( $50 \mu\text{l min}^{-1}$ ) connected to a Scot double-pass quartz cyclonic spray chamber (wet mode). Some authors have preferred the wet instead of dry mode due to stability and to avoid nitride interference ( $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$ ) in  $^{68}\text{Zn}$  (Petit et al., 2008; Sossi et

al., 2015). Operation without nitrogen gas in Aridus II system (dry mode) results in a low signal. Our MC-ICP-MS was operated in hard extraction mode, since we experienced significant signal decrease under soft extraction mode. Data collection was obtained through 40 cycles with 4 s integration for standard and sample measurements. Samples were measured bracketed by standards. Instrumental baseline and on peak blank correction were performed with  $\text{HNO}_3$  0.05 mol L<sup>-1</sup> solution, using a configuration of 10 cycles with 4 s integration, taken before and after samples and standard. The main instrumental parameters and cup configuration are shown in Table 1.  $^{62}\text{Ni}^{+2}$  was monitored to verify its interference on  $^{64}\text{Zn}^{+2}$  mass, but the signal was always negligible ( $\sim 10^{-5}$  V). In-house Zn<sub>USP</sub> and Cu<sub>USP</sub> solutions were prepared from high purity standard solutions (Merck, CertPur®) and used as reference standard (USP). Results were reported relative to the isotopic certified international standard for Zn (IRMM-3702, JMC (Lyon)) and Cu (NIST-976 and AE633), which were previously calibrated against our Zn<sub>USP</sub> and Cu<sub>USP</sub> solutions.

**Table 1** - Neptune plus parameters and Faraday cup configuration employed during Cu and Zn isotopic measurements.

Instrumental Parameters		Faraday Collector Configuration	
Coolant Ar flow	16 L min <sup>-1</sup>	L4	$^{62}\text{Ni}$
Auxiliary Ar flow	0.7 L min <sup>-1</sup>	L3	-
Sample Ar Flow	1.0 - 1.2 L min <sup>-1</sup>	L2	$^{63}\text{Cu}$
Glass nebulizer flow	50 $\mu\text{L min}^{-1}$	L1	$^{64}\text{Zn}$
Torch Power	1203 W	C	$^{65}\text{Cu}$
Extraction (hard)	-2,0 V	H1	$^{66}\text{Zn}$
Sensitivity for Zn	13 V ppm <sup>-1</sup>	H2	$^{67}\text{Zn}$
Sensitivity for Cu	13.5 V ppm <sup>-1</sup>	H3	$^{68}\text{Zn}$

The lead isotopic composition was measured by Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) (Thermo Finnigan MAT 262). The dry samples were deposited onto Re filament with ultrapure gel silica and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.25 mol L<sup>-1</sup>. Mass fractionation was corrected by repeated measurements of NBS-981 (0.095% amu.) during this study.

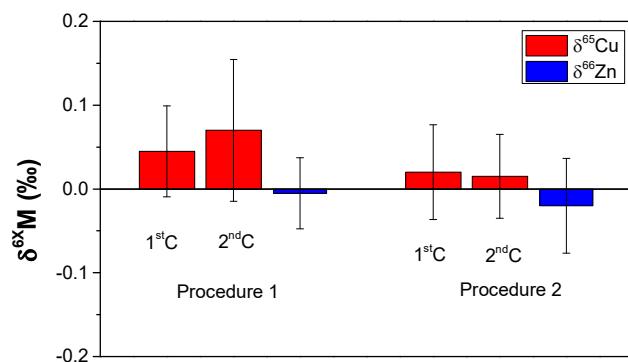
## 2.7 Air mass trajectories

To assess long-range transportation of particles from areas abroad sampling site, air masses trajectories arriving in São Paulo City at different altitudes were simulated employing Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model (version 4.8). These trajectories are computed using the Global Data Assimilation System (GDAS), an operational system from the National Weather Service at the National Centers for Environmental Prediction.

## 3 Results and Discussion

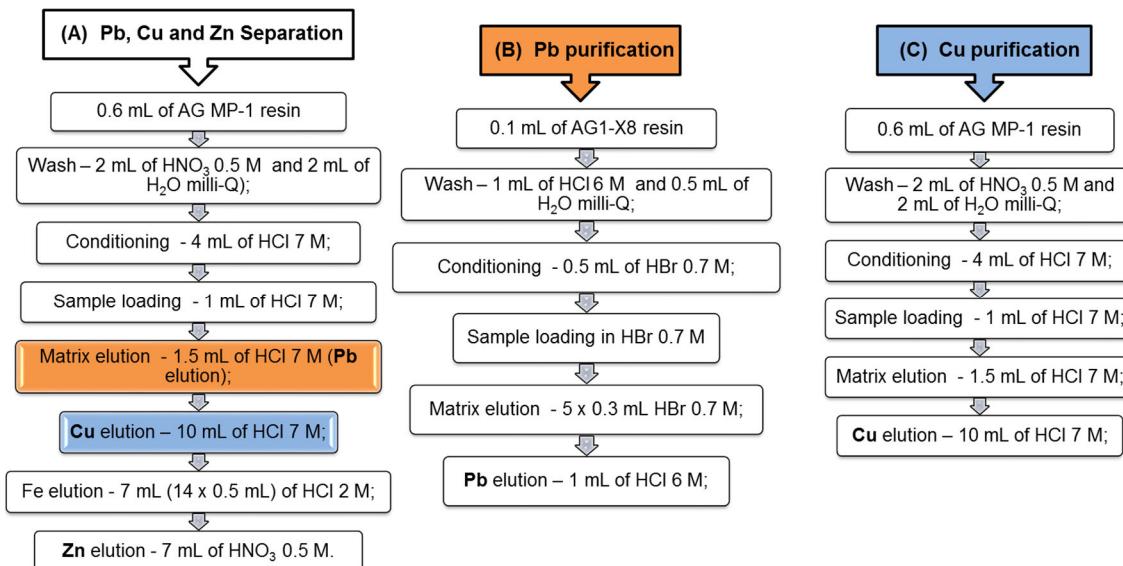
### 3.1 Development of anion exchange combined separation

The first step of our methodological development assessed the two procedure for Cu and Zn separation. (P1 and P2, discussed in Materials and Methods). The fractionation of Cu and Zn was tested to verify the total recovery of analyte. The results are presented in figure 2. The  $\delta^{65}\text{Cu}$  was measured after the first (1<sup>st</sup>C) and second (2<sup>nd</sup>C) column purifications. Copper and Zn isotopes presented no fractionation for both procedures (as noticed by  $\delta = 0 \pm 2\text{s } \text{\textperthousand}$ ), evidencing an almost total recovery of analytes. However, the  $\delta^{65}\text{Cu}$  values for P1 was slightly higher and more variable than P2, probably associated to matrix effects due the lower purification efficiency. In P1, Fe and Cu are eluted in the same fraction during 1<sup>st</sup>C. Furthermore, the efficiency of Cu purification could be affected by Fe, which presents a great influence on resin capacity yield (Chapman et al., 2006). In contrast, in P2 Cu is eluted separately from Fe, contributing to a more efficient purification. Thus, the P2 was selected to the sequence of combined separation.



**Figure 2** - Column fractionation test of procedures P1 (modified from Gioia et al., 2008) and P2 (Dong et al., 2013) for Pb, Cu and Zn separation and Cu purification. Absence of fractionation is obtained by  $\delta = 0 \text{ } \text{\textperthousand}$  values. Note that 1<sup>st</sup>C is related to first separation of Pb, Cu and Zn, while 2<sup>nd</sup>C is for Cu purification.

Figure 3 illustrates the combined separation procedures for Cu, Zn and Pb. In this procedure, samples in 1.0 mL of HCl 7.0 mol L<sup>-1</sup> were loaded onto 0.6 mL of AG-MP1 resin, after resin washing and conditioning. Pb was eluted with the matrix in the first fraction with 1.5 mL of HCl 7.0 mol L<sup>-1</sup>, being later purified in a Bio-Rad® AG1-X8 resin, using a validated procedure (Fig. 3B) (Babinski et al., 1993).

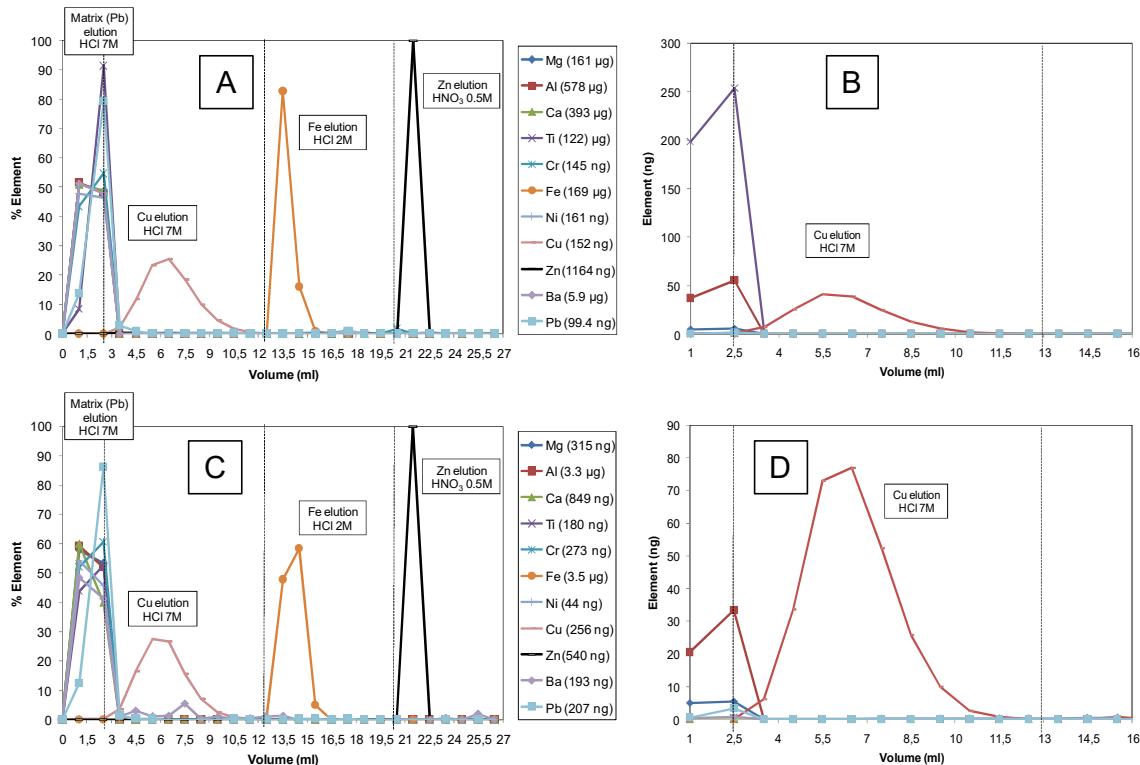


**Figure 3 – A)** Sequence of combined separation for Pb, Cu and Zn (Dong et al., 2013). **B)** Pb purification was accomplished from matrix elution fraction (orange) of procedure A (Babinski et al., 1993). **C)** Cu purification was carried out on the respective elution fraction (blue) of procedure A (Dong et al., 2013).

Copper fraction was eluted after the matrix and contained interfering elements and another purification step is needed (Fig. 3C). Zinc shows high distribution coefficients in AG-MP1 resin with HCl concentrations equal to or greater than 1.0 mol L<sup>-1</sup>, so it was eluted by HNO<sub>3</sub> 0.5 mol L<sup>-1</sup>, instead.

In all fractions, complete recovery for Pb, Cu and Zn was observed during elution steps. Pb fractionation did not occur in the column procedure, however a great recovery rate was important due to the low concentrations (ng) of metal in aerosol samples. Moreover, interfering elements were not observed in the Zn fractions (Fig. 4A and C). In opposite, figures 4B and D illustrate the presence of interfering elements in the Cu fractions of BCR (Ti and Al) and aerosol samples (Mg and Al), confirming the requirement of additional purification. Those metals produce oxide and argide polyatomic interferences

( $^{24}\text{Mg}^{40}\text{Ar}^+$ ;  $^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{27}\text{Al}^{40}\text{Ar}^+$ ) for Cu and Zn isotopes, and must be removed from Cu fraction before spectrometric measurements (Chapman et al., 2006; Sossi et al., 2015; Araújo et al., 2016).

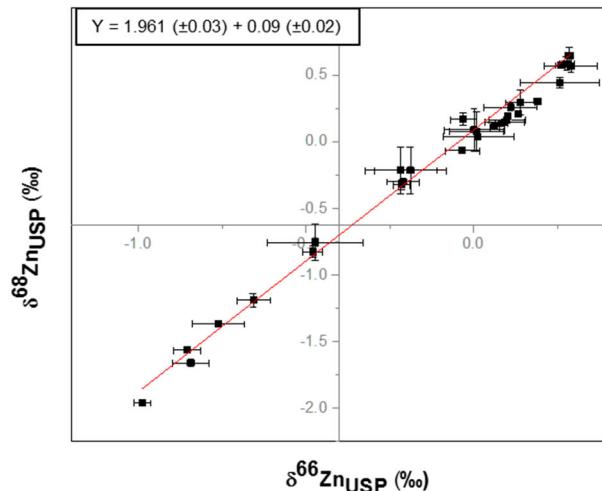


**Figure 4** - Elution curves of geological RM (BCR-2) (A) and aerosol sample (C). The elemental concentrations of analytes (Pb, Cu and Zn) and interfering elements (Mg, Al, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Ba) were monitored in a resolution of 1.0 mL. Cu purification of BCR-2 (B) and aerosol sample (D) are also presented. The elemental amounts, present in each sample, submitted to the chromatographic procedure are shown in captions.

The zinc isotopes presented mass-dependent isotopic fractionation, illustrated in the three-isotope plot of  $\delta^{68}\text{Zn}$  vs  $\delta^{66}\text{Zn}$  of RMs, aerosol samples and pollutant sources (Fig. 5). All data are close to the expected mass dependent law (1.96), showing no significant matrix effects and, hence, a good purification efficiency of our combined chromatographic procedure.

The procedural blanks for chemical dissolution and ion exchange procedure were lower than 1.0 ng for Cu, 3.0 ng for Zn, and 65 pg for Pb. These blanks were slightly lower than those published by Gioia et al. (2008) and Dong et al. (2013). To assess the total analytical blank, including membrane manipulation (weighting, sampling), sample dissolution and

ion exchange procedures, some analyses of membranes were performed. Total blank obtained was 2.6 ng for Cu, 5.3 ng for Zn and 87 pg for Pb, and are lower than 1% of sample mass.



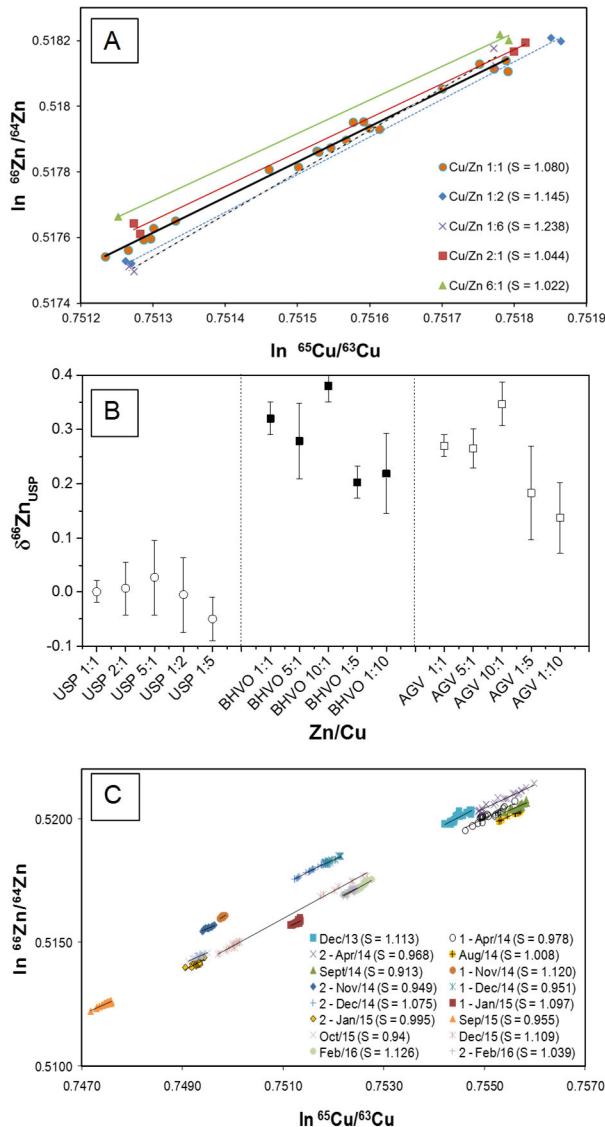
**Figure 5** - Three-isotope plot  $\delta^{68}\text{Zn}_{\text{USP}}$  vs  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}}$  representing reference material and aerosol samples. The angular coefficient of the mass fractionation regression line obtained from experimental data ( $S=1.961 \pm 0.03$ ) approached the theoretical value ( $S=1.942$ ) (Young et al., 2002). All data fell within the 95% confidence limit of the regression line, showing absence of isobaric interference.

### 3.2 Instrumental fractionation

#### 3.2.1 Evaluation of analyte/dopant ratio and long-term instrumental fractionation

The dependence of analyte/dopant ratio (Zn/Cu) to mass bias correction was assessed taking natural logarithm of different Zn/Cu (1:6 to 6:1). The angular coefficients obtained empirically ranged from 1.02 to 1.24, showing an increase when  $\text{Zn} > \text{Cu}$  (Fig. 6A). Therefore, it was necessary to establish the empirical analyte/dopant ratio to correct instrumental fractionation, which varies for different MC-ICP-MS instrument (Zhu et al., 2000; Mason et al., 2004; Archer and Vance 2004; Peel et al., 2008; Gioia et al., 2008, Chen et al., 2009; Araújo et al., 2016).

Figure 6B shows  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}}$  values for in-house standard (USP) and RMs (BHVO-2 and AGV-1), which were spiked with variable Cu concentrations. The best analytical precision was achieved for  $\text{Zn/Cu} = 1$  (0.03‰, 2s), whereas for the ratios of  $\text{Zn/Cu} \neq 1$  the precision was lower (0.13‰, 2s). In addition, for the ratios  $5 < \text{Zn/Cu} < 0.2$  we found less accuracy, more pronounced for BHVO basalt and AGV andesite. Thus, the lower  $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{USP}}$  values, obtained when  $\text{Zn/Cu} < 0.2$ , indicated a higher fractionation of Cu-dopant than of Zn-analyte ( $f_{\text{Cu}} > f_{\text{Zn}}$ ) resulting in an overestimation of Zn fractionation during mass bias correction. When  $\text{Zn/Cu} > 5$ , the effect on  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}}$  values was less pronounced, probably as a result of partial correction of Zn fractionation by Cu-dopant.



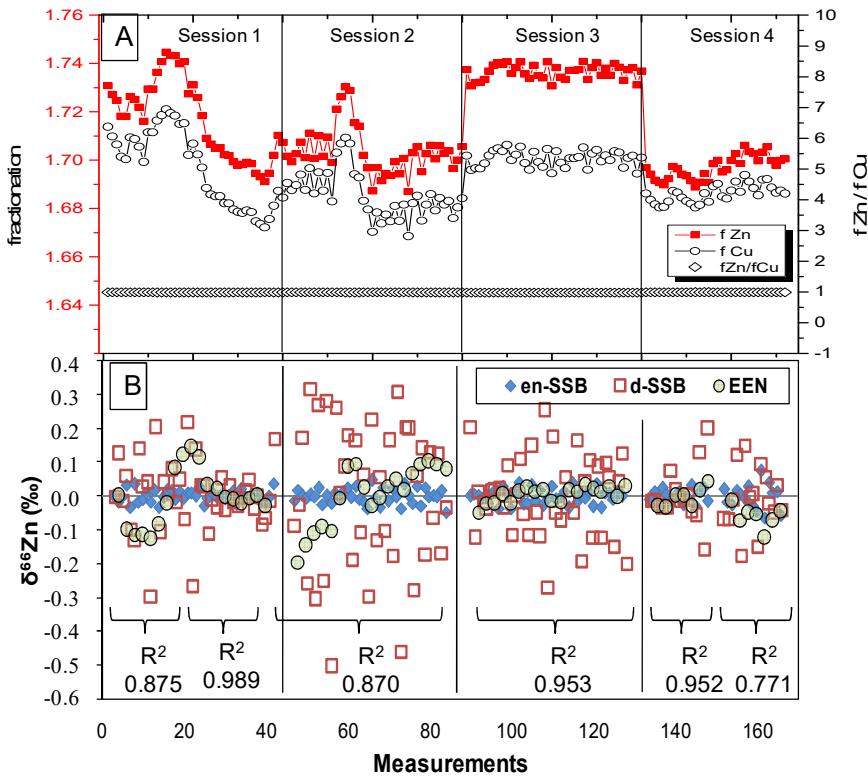
**Figure 6 – A)** Effect of Zn/Cu ratios to instrumental fractionation. **B)** Fractionation correction to in-house solution and reference materials. **C)** Variability of instrumental mass fractionation during two years (2014-2016) of measurements in various analytical sessions. The influence of different Cu/Zn ratios in mass bias fractionation line can be observed.

Instrumental fractionation in our Neptune was monitored during two years (2014-2016). Figure 6C illustrates the angular coefficients of  $\ln(r_{\text{Cu}})$  vs  $\ln(r_{\text{Zn}})$  plots obtained in several analytical sessions by measurements of Zn and Cu in-house standards (USP). The solutions had concentrations of 300 to 50 ppb and were spiked with Cu- or Zn-dopant in a 1:1 ratio. The coefficients exhibited low variability with an average of  $1.02 \pm 0.15$  (2s), which is similar to the theoretical value (1.02). Therefore, analyte/dopant = 1 was established as the best ratio for our measurements.

### 3.2.2 Comparing different mass bias corrections

The magnitude of instrumental fractionation of our Neptune system was evaluated during four analytical sessions by measurements of Cu (NIST-976) and Zn (IRMM 3702) standards solutions. Fractionation factors ( $f$ ) were calculated by eq. 3 and 4 using certified values from literature to those standard ( $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn} = 0.56397$ ,  $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu} = 0.4456$ ) (Ponzevera et al., 2006). Figure 7A illustrates the low variability of Cu and Zn fractionation ( $\Delta f \approx 0.08$ ) throughout the analytical sessions, and the higher difference occurring during session 3 ( $\Delta f_{\text{Zn-Cu}} \approx 0.04$ ). Notwithstanding, all sessions presented constant  $f_{\text{Cu}}/f_{\text{Zn}} = 1$  ratio. Therefore, the findings that low transmission (~2%) leads to constant and reproducible fractionation ( $1.7 < f < 1.9$ ) (Marèchal et al., 1999, Albarede et al., 2004; Albarede, et al., 2015) is confirmed with our observations. Furthermore, the mass fractionation for Cu and Zn measured in this study ( $1.70 \pm 0.02$  for  $f_{\text{Cu}}$  and  $1.74 \pm 0.02$  for  $f_{\text{Zn}}$ ) were similar or lower than those measured on IsoProbe ( $2.34 \pm 0.02$  for  $f_{\text{Cu}}$  and  $2.44 \pm 0.02$  for  $f_{\text{Zn}}$ ) and Plasma 54 ( $2.1 \pm 0.1$  for  $f_{\text{Zn}}$ ) (Peel et al., 2008; Marèchal et al., 1999).

The precision (2s) of the main correction methods (d-SSB, en-SSB and EEN) was assessed during the analytical sessions. Results for  $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{IRMM}}$ , using  $\text{Cu}_{\text{NIST-976}}$  as a dopant, are shown in figure 7B. The d-SSB method had lower precision ( $\pm 0.5 \text{‰}$ ) in each session when compared to EEN ( $\pm 0.2 \text{‰}$ ) and en-SSB ( $\pm 0.05 \text{‰}$ ). The EEN precision was dependent of empirical linear fit ( $R^2$ ) in  $\ln(r_{\text{Zn}}) \times \ln(r_{\text{Cu}})$  plot. In session 3, the EEN correction presented similar precision to that achieved for the en-SSB method, as a result of the best linear fit ( $R^2 > 0.95$ ).



**Figure 7-** Instrumental fractionation stability and precision of the main correction methods (d-SSB, en-SSB and EEN). **A)** Cu and Zn fractionations during 4 analytical sessions (8 to 10 hours each) by measurements of international standard solution (300 ppb of Cu NIST976 and Zn IRMM3702). **B)** Application of the main fractionation methods correction (en-SSB, d-SSB and EEN) in international standards. For each session, a linear correlation coefficient ( $R^2$ ) was calculated to constrain the precision of EEN and dependency of linear fit.

Table 2 shows the  $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{USP}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}}$  values for geological RMs, calculated using the different correction methods for instrumental fractionation (d-SSB, m-SSB, en-SSB and EEN). The  $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{USP}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}}$  values for en-SSB and EEN are similar within variability ( $\Delta_{(\text{en-SSB-EEN})}$ ) of  $\pm 0.05\text{\textperthousand}$ , but m-SSB and en-SSB corrections obtained the best results with variability of  $0.00\text{\textperthousand}$  for  $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{USP}}$  and  $0.02\text{\textperthousand}$  for  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}}$ , considering all reference materials. On the other hand, the higher discrepancies ( $\pm 0.25\text{\textperthousand}$ ) were attained for d-SSB and en-SSB. Peel et al. (2008) had reported variability of  $\pm 0.1\text{\textperthousand}$  for m-SSB, en-SSB and EEN, which are slightly higher compared to our results. They related the inaccuracies in results to assumptions made using the m-SSB ( $f_{\text{Zn}} \approx f_{\text{Cu}}$ ), EEN and en-SSB ( $f_{\text{analyte}}/f_{\text{dopant}}$ ). Nevertheless, in our long-term measurements such assumptions were well reproduced, mainly for m-SSB and en-SSB methods. Therefore, we concluded that m-SSB and en-SSB were the best methods for mass fractionation correction to achieve

precise and accurate results in our Neptune. However, those conditions must be continuously monitored during all the analytical sessions in the future.

**Table 2** - Comparison of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}}$  values for geological reference material using different instrumental fractionation correction methods (d-SSB, m-SSB, en-SSB and EEN). Mean was calculated considering m-SSB, en-SSB and EEN and standard deviation (2s).  $\Delta$  values are related to the difference between  $\delta$  values of different correction methods.

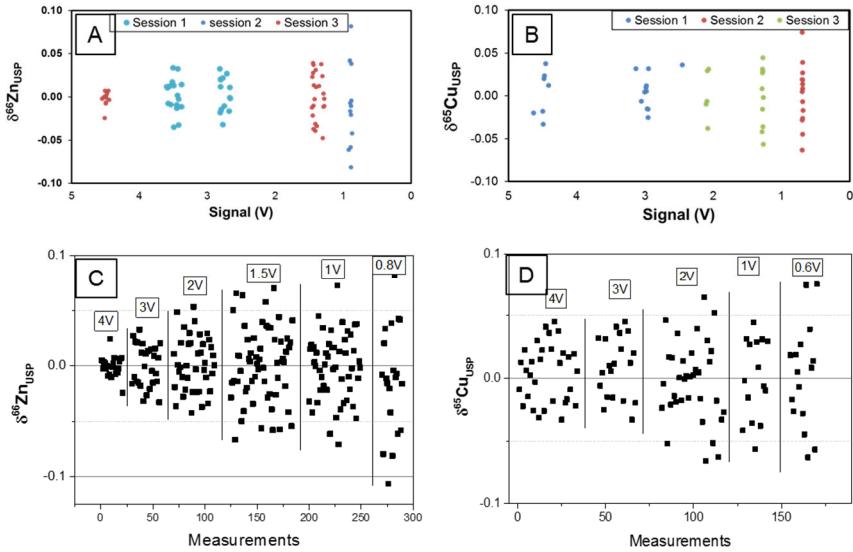
Material	d-SSB	2s	m-SSB	en-SSB	EEN	Mean	2s	$\Delta_{(\text{d-SSB} - \text{m-SSB})}$	$\Delta_{(\text{m-SSB} - \text{en-SSB})}$	$\Delta_{(\text{m-SSB} - \text{EEN})}$	n
$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}} (\text{\textperthousand})$	BCR-1	0.35	0.03	0.28	0.28	0.24	<b>0.26</b>	<b>0.03</b>	<b>0.08</b>	<b>0.00</b>	<b>0.04</b>
	BCR-2	0.32	0.05	0.27	0.27	0.25	<b>0.26</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>	<b>0.00</b>	<b>0.02</b>
	BHVO-2	0.40	0.07	0.33	0.33	0.31	<b>0.32</b>	<b>0.04</b>	<b>0.07</b>	<b>0.00</b>	<b>0.03</b>
	AGV-1	0.54	0.10	0.28	0.28	0.26	<b>0.27</b>	<b>0.02</b>	<b>0.26</b>	<b>0.00</b>	<b>0.02</b>
$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}} (\text{\textperthousand})$	BCR-1	-0.11	0.29	-0.04	-0.03	-0.06	<b>-0.04</b>	<b>0.14</b>	<b>-0.07</b>	<b>-0.02</b>	<b>0.02</b>
	BCR-2	-0.09	0.05	0.10	0.10	0.05	<b>0.08</b>	<b>0.07</b>	<b>-0.19</b>	<b>0.00</b>	<b>0.05</b>
	BHVO-2	-0.25	0.13	-0.14	-0.14	-0.16	<b>-0.15</b>	<b>0.03</b>	<b>-0.11</b>	<b>0.00</b>	<b>0.02</b>
	AGV-1	-0.23	0.08	-0.19	-0.19	-0.20	<b>-0.19</b>	<b>0.05</b>	<b>-0.05</b>	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>

### 3.3 Validation of combined separation and instrumental measurements

#### 3.3.1 Instrumental repeatability and combined precision of reference materials

Repeatability is largely controlled by the ion counting statics, which assume a random probability. The standard deviation of an ion beam ( $I_i$ ) is proportional to the square root of the beam intensity ( $1/\sqrt{I_i}$ ) (Albarèdre et al., 2004, Sossi et al., 2015). Figures 8A and 8B illustrate  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}}$  determinations for variable signal strengths (0.8-4.5V) in the same analytical session. As expected, the lower precision of  $\delta$  values occurred for lower signal strength. The same behavior was observed among many sessions (Figs. 8C and D), indicating that signal intensity is a significant source of deviation for repetitive measurements over analytical sessions in instrumental measurements.

The instrumental repeatability attained for long-term measurements was  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}} 0.00 \pm 0.04\text{\textperthousand}$  (2s, n=200) and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}} 0.00 \pm 0.05\text{\textperthousand}$  (2s, n=106) for signal higher than 2V, whereas measurements with signal strength lower than 1V displayed  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}} 0.00 \pm 0.13\text{\textperthousand}$  (2s, n=23) and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}} 0.00 \pm 0.08\text{\textperthousand}$  (2s, n=16).



**Figure 8** - Repeatability for the  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}}$  measurements under variable signal intensity in an analytical session (**A** and **B**, respectively) and in long-term study (**C** and **D**, respectively).

Repeatability of method is associated to variations in a single run, while combined precision, known also as intermediate precision or laboratory reproducibility, is related to the variability of replicates obtained in run-to-run conditions. Therefore, this accounts to the variability in many laboratory conditions in different days, being more representative than the repeatability itself. Combined precision is calculated using standard deviation for a single run ( $s_r$ ) and run-to-run ( $s_{rr}$ ) (eq. 6). To assess the combined precision of our methodology for Pb, Cu and Zn, some replicates of RMs (BCR-1, BCR-2, BHVO-2, AGV-1, NIST-2783, San Joaquin Soil-2703) and environmental samples (tyre, cement and road dust) were analyzed in different days. To avoid large deviation during instrumental measurements associated to low signal (<2V), all samples were measured with signal higher than 2V. Figure 9A shows the average values of  $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and standard deviation (2s) for analyses of each replicate. The pooled average (by polling all analyses) and combined precision ( $s_t$ ) for each RM and sample (dashed in yellow) were also plotted. Complementary, standard deviations (2s) by polling analysis were calculated and are shown in Table S1 (supplementary information).

$$s_t = (s_r^2/n + s_{rr}^2)^{1/2} \quad (\text{eq.6})$$

Combined precision for  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  determinations ranged from 0.03‰ (road dust) to 0.10‰ (San Joaquin soil), while pooled standard deviation varied between 0.02‰ (road dust) and 0.10‰ (BHVO-2) (Table S1). In the case of  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ , combined precision

ranged from 0.08‰ (BHVO-2) to 0.13% (BCR-2), and for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratio it varied from 0.008 to 0.035. The pooled standard deviation for most RM and environmental samples were lower than those observed for combined precision. Considering that the first does not take into account the deviation of each replicate in each run, the combined precision is more representative of likely test conditions uncertainties than pooled deviation. The combined precision of our methodology could be estimated as 0.1‰ to  $\delta^{66/64}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ , 0.13‰ to  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  and 0.035 to  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ , considering RMs and environmental samples measurements. Besides, the precision achieved confirm the efficiency of chemical separation and purification of Pb, Cu and Zn fractions in different matrix, bearing in mind that interferences affect mainly the precision of measurements.

### 3.3.2 Comparison between in-house and international standards

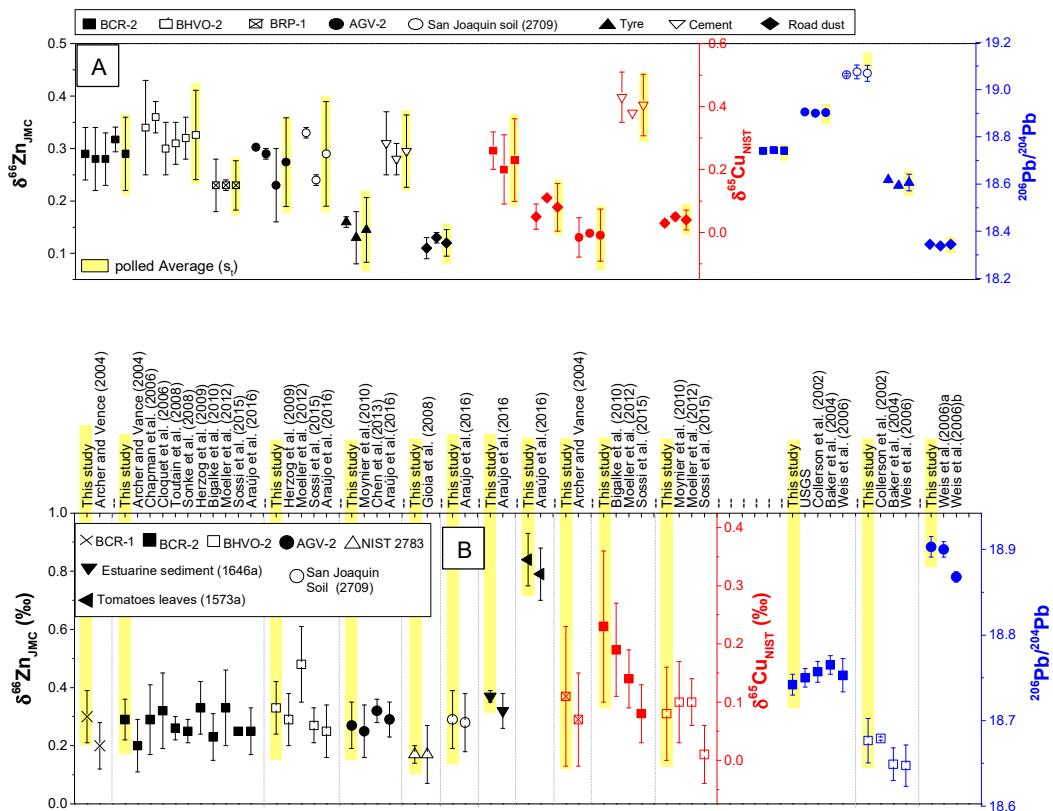
The delta values determined for RMs and environmental samples have been normalized against our in-house standard (USP). To compare our results with those published in the literature. The USP standards were measured against the widely used standards for Cu (NIST976 and AE633) and Zn (JMC(Lyon) and IRMM-3702). The  $\delta$ -values obtained for Cu and Zn standards during long-term measurements are shown in on supplementary information on figure S1. The analytical signal was maintained higher than 2V in order to achieve good repeatability in the measurements, generally lower than 0.06‰ (2s).

The Zn-USP standard measured against IRMM showed values of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP/IRMM}} = -0.23 \pm 0.05\text{‰}$  (2s, n=126) (Fig. S1A), considering pooled average. In the case of Zn-JMC (Lyon) standard, measured against IRMM-3702, we obtained a  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC/IRMM}}$  values of  $-0.28 \pm 0.05\text{‰}$  (2s, n=36), which is comparable with the values published in the literature (Cloquet et al, 2006; Petit et al., 2008; Borrok et al., 2010; Moeller et al., 2012; Sossi et al., 2015; Araújo et al., 2016). Figure S1B (Supplementary information) illustrates measurements of Zn-USP against JMC standard ( $\text{Zn}_{\text{USP/JMC}} = 0.03 \pm 0.04\text{‰}$  (2s, n=30)). Interestingly, the composition of our Zn-USP standard is very similar to the Zn-JMC (Lyon) value. Most of  $\delta^{66}\text{Zn}$  values in the past are reported against Zn-JMC (Lyon) solution, which was used by Marèchal et al. (1999) because of the lack of an internatianally certified Zn isotope standard. After the introduction, by the Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) of the Zn certified isotope standard IRMM-3702 in July 2007, prepared as the new  $\delta$ -zero value for Zn isotopic scale, some authors have reported their results against IRMM. Our Cu-USP standard was measured in bracketing

to Cu-NIST976 and also Cu-AE633 and the results were  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP/NIST}} = 0.17 \pm 0.04\text{\textperthousand}$  (2s, n=15) and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP/AE633}} = -0.20 \pm 0.06\text{\textperthousand}$  (2s, n=15) (Fig. S1C, Supplementary information).

### 3.3.3 Reproducibility and Accuracy

The best way to validate the accuracy of results and reproducibility between different laboratories and methods is the comparison of certified values of RMs. Our data showed good agreement with the results available in literature (Fig. 9B). The procedure used for Pb purification in AG1-X8 resin had been previously validated (Babinski et al., 2003), but to ensure the accuracy of this new combined chromatographic separation some reference materials (BCR-2, BHVO-2 and AGV-2) were also analyzed for Pb isotopes. In addition, Cu and Pb isotopic data were determined for the first time on the NIST 2783 ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} -0.02 \pm 0.02\text{\textperthousand}$ , n=3 and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} 1.153$ , n=1). These new data (Tables S2 and S3, supplementary material) will enable future quality controls in other laboratories.



**Figure 9 - A.** Comparison of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  values for replicates of RMs and environmental samples. The pooled average and combined precision were dashed in yellow for each sample. **B.** Comparison of our values of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  obtained for geological and environmental RMs with those previously published (references cited in the figure). Data agreement confirms the accuracy of our procedure.

### 3.4 Isotopic signatures of Pb, Cu and Zn in urban aerosol samples: implications for pollutants tracing

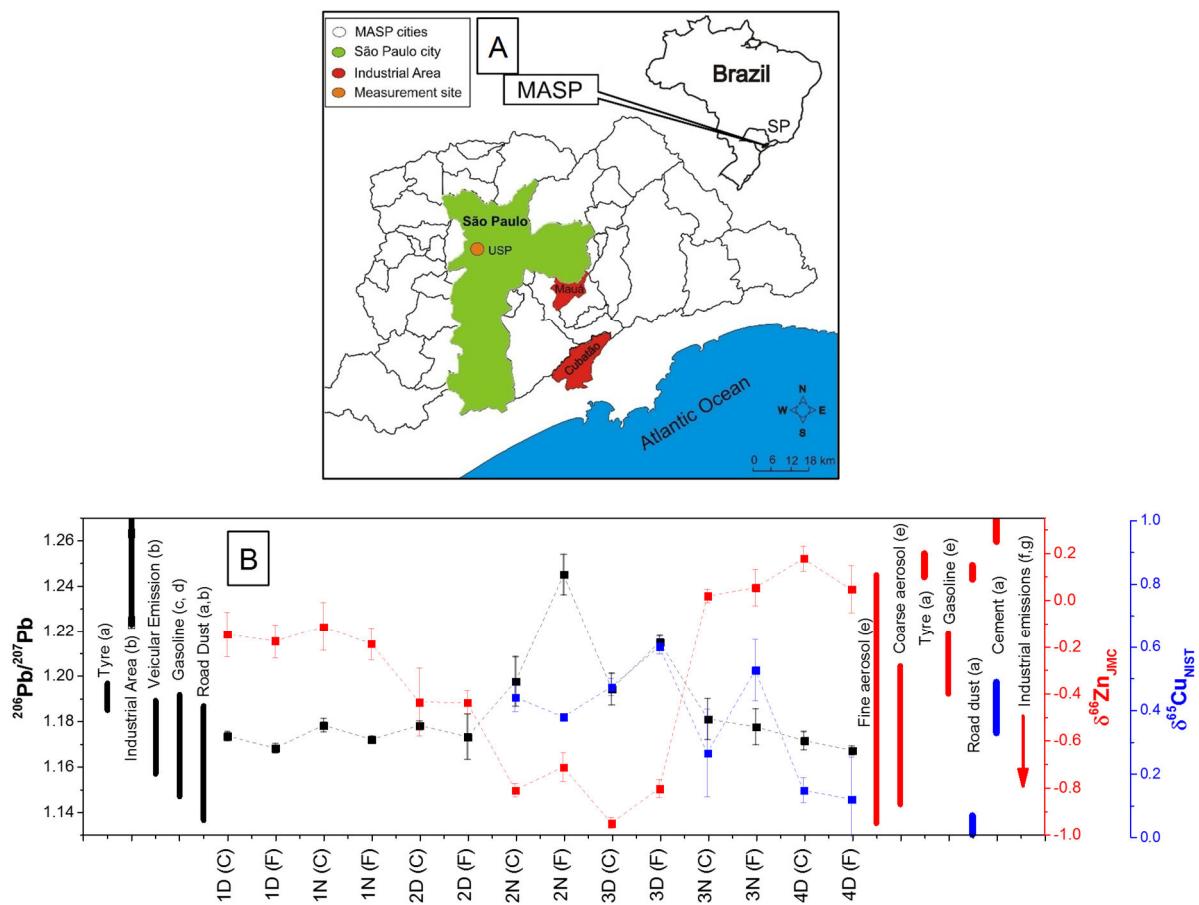
The combined separation was applied in a set of seven PM samples, containing fine (F; PM<sub>2.5</sub>) and coarse (C; PM<sub>10-2.5</sub>) particles. Samples were collected in São Paulo city, located in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP), in the south-eastern region of Brazil (Fig. 10A). With over 20 million inhabitants, MASP is the largest metropolitan area in the southern hemisphere and ranks among the ten most populous in the world. The composition of atmospheric aerosol in MASP present a complex mixture of many pollutant sources mainly related to vehicular traffic (> 7 million of vehicles), industrial and construction activities (Gioia et al., 2008, 2016; Andrade et al., 2012; Souto-Oliveira et al., 2016 and references therein). Therefore, signatures of Pb, Cu and Zn isotopes in the sources can be useful to trace these pollutant sources in atmosphere.

The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios range from 1.173 to 1.98 for coarse and 1.167 to 1.245 for fine particle fractions. The  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values vary from -0.95 to +0.18‰ for coarse and -0.80 to +0.05‰ for fine fraction (Fig. 10B). These results are in line with the variability observed in the aerosol from São Paulo city in previous studies:  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  from -1.04‰ to +0.02 and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  from 1.149 to 1.253 (Gioia et al., 2008; Gioia et al., 2016). The  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  ranged from +0.12 to +0.60‰ with similar values in the coarse and fine fractions. These isotopic composition ranges suggested that different source apportionment and environmental dynamics were responsible for the major variability of all data.

The values of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  measured for the main pollutant sources showed large range and are comparable to those observed in aerosol samples. Lead isotopic compositions for road dust and tires were similar and comparable with those reported previously by Gioia et al. (2010, 2016) for vehicular exhaust, fuels and road dust ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.19$ ). Those less radiogenic compositions are distinguishable from the aerosol produced in and coming from Cubatão industrial area ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ). In this study, values of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  for road dust ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} +0.12 \pm 0.03\text{‰}$ ) were distinct than those observed by Gioia et al. (2008) for vehicular exhaust ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} -0.2$  to  $-0.4\text{‰}$ ). In addition, lower  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0.7\text{‰}$ ), and different from those of vehicular exhaust, were obtained in the days 2 and 3. In these days, Pb isotopic signature of aerosol from Cubatão industrial area were observed. Considering that Cubatão is the main industrial area around São Paulo city, this finding is in line with some studies which have concluded that fuel gas from coal-fired power plants and PM<sub>10</sub> emitted from

pyrometallurgical industry are enriched by light Zn isotopes (Mattielli et al., 2009; Ochoa et al., 2015; Yin et al., 2015).

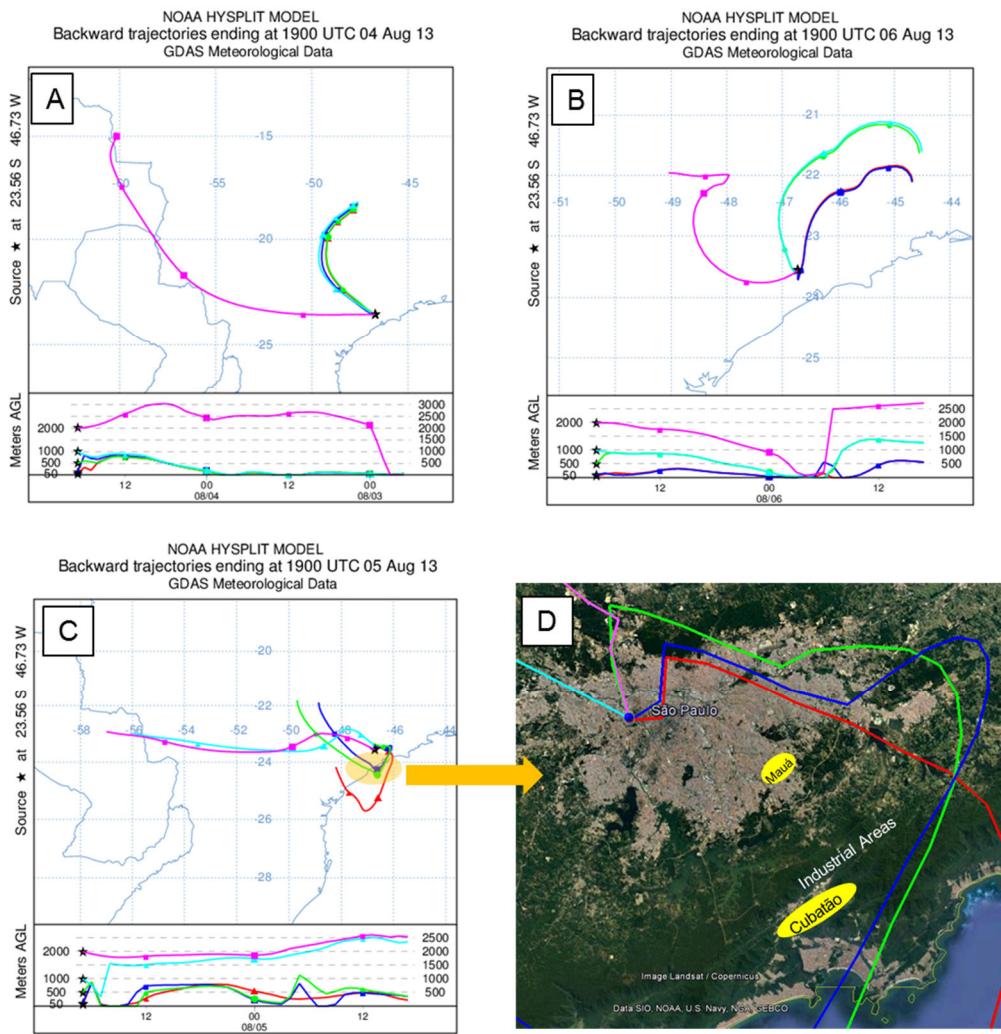
The higher values of  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  for cement ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.41 \pm 0.10\text{\textperthousand}$ ) were different from those of road dust ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.04 \pm 0.03\text{\textperthousand}$ ) (Fig. 10B). In the best of our knowledge, our values for  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  are the first published in literature for pollutant sources. Besides, the potential of use simultaneously Pb, Cu and Zn isotopic systems to discriminate many urban pollutant sources were demonstrated at the first time. Such hypothesis will need to be evaluated in future studies.



**Figure 10 - A.** Map of Metropolitan Area of São Paulo (MASP) (Souto-Oliveira et al., 2016) with São Paulo municipality in green. Sampling site and analysis laboratory are located on the University of São Paulo campus in the west region of the city (orange circle). The municipalities of Cubatão and Mauá, both of which comprise large industrial areas, are colored in red. **B.** Multi-isotopic composition plot showing the values of  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  for urban aerosol sampled in MASP (dotted black, red and blue lines, respectively). Error bars correspond to  $2\sigma$ . These values were obtained using combined separation follow by TIMS (Pb) and MC-ICP-MS (Cu and Zn) measurements. Data of main pollutant sources, urban aerosol (MASP 2006) and industrial area (Cubatão), were compiled from works made in MASP and plotted to compare to our urban aerosol values (a – this study; b – Gioia et al., 2010; c – Aily, 2001; d – Gioia et al., 2005; e – Gioia et al., 2008). The range of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values representative of industrial emission (f – Mattielli et al., 2009; g – Yin et al., 2015) is also shown. Vertical black bars represent  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , red bars  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  and blue bars  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ .

In order to assess the applicability of multi isotopic system to source tracing, isotopic compositions of aerosol samples were plotted in figure 10B together with main pollutant sources, such as fuels and vehicular emissions, road dust, tyres, cement and aerosol from industrial areas. According to the Pb and Zn isotopic data, PM collected on days 1 and 4 had vehicular emissions as the main contributor. Furthermore, considering Zn isotopes on day 4 a higher contribution from road dust and tyre than from vehicular exhaust was observed. Interestingly, in days 1 and 4 air masses came mainly from North (Fig. 11A and B), where some main roads (Marginal Tietê and Marginal Pinheiros) are located, corroborating with the isotopic signatures. Pb isotopic compositions from industrial area predominated during day 2 nighttime and day 3 daytime, which were confirmed by low  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values. There are two main industrial areas (Mauá and Cubatão) located approximately 30 and 45 km to the east and south-east of the sampling area, respectively (Fig. 10A). Air mass back trajectories arriving at sampling site on days 2 and 3 indicate the long-range transportation of aerosol from these areas, which is indicated by the isotopic compositions (Fig. 11C and D).

Our results are in line with previous studies conducted in MASP that reported the vehicular traffic as the main pollutant source to atmospheric aerosol, followed by road dust, industrial and constructions activities (Bouéres and Orsini, 1981; Andrade et al., 1994; Castanho and Artaxo, 2001; Sanchez-Ccoyllo and Andrade, 2002; Sanchez-Ccoyllo et al., 2008; Andrade et al., 2012). These studies employed elemental concentration of aerosol samples and multivariated analysis to estimate source apportionment of urban aerosol from MASP. However, that technique require many samples and presents low precision for source discrimination, whose is improved with Pb, Cu and Zn multi-isotopic systems. Therefore, these systems presents a great potential to source apportionment studies in complex systems such as polluted atmosphere in megacities.



**Figure 11** - Air mass backward trajectories arriving at the sampling site were simulated using HYSPLIT model on days 1 (**A**) and 4 (**B**), which predominated winds from north and north-west. A detailed map (**D**) showing air masses trajectories for days 2 and 3 (**C**) and industrial areas (highlighted in yellow) of MASP confirm that air masses arriving at the sampling site from south-east pass over industrial sites.

#### 4 Conclusions

We present a single analytical procedure for the simultaneous determination of accurate and precise measurement of isotopic determination of Pb, Cu and Zn in aerosol and urban pollutant sources samples. The method encompassed a sequential chromatographic separation protocol with recovery yields close to 100% and complete purification of analytes for different matrices. An investigation on instrumental fractionation, concerning the possible effects of dopant concentration, signal and sensibility in the precision and accuracy of measurements of standards and reference materials, was performed in order

to optimize instrumental settings of MC-ICP-MS. Fractionation correction methods using external normalization produced better precision. Besides, the combined precision (intra-run chemical procedure and measurements) obtained by replicates of geological and environmental RMs, and also in some samples (PM), was 0.1‰ for  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values, 0.13‰ for  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  values, and 0.035 for  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  ratios. Accuracy was assessed as well by comparing our results with previously published data for RMs. Furthermore, we report the first Cu and Pb isotopic data on aerosol (NIST-2783) and soil (San Joaquin-2709) RMs, which may contribute to develop traceability and data quality control in future studies of metrological validation, as well as to allow interlaboratory calibrations.

Our method is the first to allow the simultaneous separation and purification of Pb, Cu and Zn elements on aerosol, environmental and geological samples using a single sample digestion, providing a significant advantage in tracing different sources and pathways of atmospheric pollutants based on the complementary information of these isotopic systems. As a case study, we analyzed the isotopic composition for Pb, Cu and Zn in pollutant sources and in aerosol particles from São Paulo megacity. The main pollutant sources, such as cement, road dust and tyre were discriminated from gasoline exhaust and industrial emissions by combining  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  data and by comparison of values obtained in this and prior studies. Therefore, we were able to estimate the contribution of each source temporally (in specific days) and detect aerosol long-range transport from Cubatão industrial area arriving at MASP, which was confirmed by air masses trajectories. The great potential of Pb, Cu and Zn multi-isotopic systems for source discrimination and apportionment of urban aerosol shall be extended in further future studies.

## Acknowledgements

This study is part of a major project entitled “Narrowing the Uncertainties in Aerosol and Climate changes in the state of São Paulo (NUANCE)”, funded by the *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo* (FAPESP, São Paulo Research Foundation). This study was funded also by the *Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia* (INCT, Science and Technology National Institutes). Carlos Eduardo Souto-Oliveira holds a PhD scholarship from the Brazilian *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* (CAPES, Office for the Advancement of Higher Education). The CPGeo staff is acknowledge for provide support during this study.

## References

- C. Archer, D. Vance, Mass discrimination correction in multiple-collector plasma source mass spectrometry: an example using Cu and Zn isotopes, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 656–665.
- C. Cloquet, J. Carignan, G. Libourel, Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/Periurban area of northeastern France, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 6594–6600.
- C. Maréchal, P. Télouk, F. Albarède, Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry, *Chem. Geol.* 156 (1999) 251–273.
- C.E. Souto-Oliveira, M.F. Andrade, P. Kumar, F.J.S. Lopes, M. Babinski, E. Landulfo, Effect of local and remote sources and new particle formation events on the activation properties of cloud condensation nuclei in the Brazilian megacity of São Paulo, *Atmos. Chem. Phys.* 16 (2016) 1–35.
- D. Araújo, G.R. Boaventura, J. Viers, D.S. Mulholland, D. Weis, D. Araújo, B. Lima, I. Ruiz, W. Machado, M. Babinski, E. Dantas, Ion Exchange Chromatography and Mass Bias Correction for Accurate and Precise Zn Isotope Ratio Measurements in Environmental Reference Materials by MC-ICP-MS, *J. Braz. Chem. 00* (2016) 1–11.
- D. Weis, B. Kieffer, C. Maerschalk, J. Barling, J. de Jong, G.A. Williams, D. Hanano, W. Pretorius, N. Mattielli, J.S. Scoates, A. Goolaerts, R.M. Friedman, J.B. Mahoney, High-precision isotopic characterization of USGS reference materials by TIMS and MC-ICP-MS, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems.* 7 (2006) 1-30.
- D. Widory, S. Roy, Y.L. Moullec, G. Goupil, A. Cocherie, K. Guerrot, The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 953–961.
- D. Widory, X. Liu, S. Dong, Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 3679–3687.
- D.A. Castanho, P. Artaxo, Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmos. Environ.,* 35 (2001) 4889–4902.
- D.F. Araújo, G.R. Boaventura, W. Machado, J. Viers, D. Weiss, S.R. Patchineelam, I. Ruiz, A.P.C. Rodrigues, M. Babinski, E. Dantas, Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition, *Chem. Geol.* 449 (2017) 226–235.
- D.M. Borrok, R. Gieré, M. Ren, E.R. Landa, Zinc isotopic composition of particulate matter generated during the combustion of coal and coal + tire-derived fuels, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 9219–9224.
- D.M. Migliavacca, E.C. Teixeira, F. Gervasoni, R.V. Conceição, M.T. Raya Rodriguez, Metallic elements and isotope of Pb in wet precipitation in urban area, South America, *Atmos. Res.* 107 (2012) 106–114.
- E. Ponzevera, C.R. Quétel, M. Berglund, P.D.P. Taylor, P. Evans, R.D. Loss, G. Fortunato, Mass discrimination during MC-ICPMS isotopic ratio measurements: investigation by means of synthetic isotopic mixtures (IRMM-007 series) and application

to the calibration of natural-like zinc materials (including IRMM-3702 and IRMM-651). *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 17 (2006) 1412–1427.

F. Albarède, E. Albalat, P. Télouk, Instrumental isotope fractionation in multiple-collector ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015) 1736–1742. doi:10.1039/C5JA00188A.

F. Albarède, P. Telouk, J. Blichert-Toft, M. Boyet, A. Agranier, B. Nelson, Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS, *Geochim. Cosmochim. Acta* 68 (2004) 2725–2744.

F. Moynier, S. Pichat, M.L. Pons, D. Fike, V. Balter, F. Albarède, Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants, *Chem. Geol.* 267 (2009) 125–130.

G.F. Herzog, F. Moynier, F. Albarède, A.A. Berezhnoy, Isotopic and elemental abundances of copper and zinc in lunar samples, Zagami, Pele's hairs, and a terrestrial basalt, *Geochim. Cosmochim. Acta* 73 (2009) 5884–5904.

H. Chen, P. Savage, F. Teng, R. Helz, F. Moynier, Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 369–370 (2013) 34–42.

J. Baker, D. Peate, T. Waight, C. Meyzen, Pb isotopic analysis of standards and samples using a  $^{207}\text{Pb}$ – $^{204}\text{Pb}$  double spike and thallium to correct for mass bias with a double-focusing MC-ICP-MS, *Chem. Geol.* 211 (2004) 275–303.

J. Sonke, Y. Sivry, J. Viers, R. Freydier, L. Dejonghe, L. Andre, B. Dupre, Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter, *Chem. Geol.*, 252 (2008) 145–157.

J.B. Chapman, T.F.D. Mason, D.J. Weiss, B.J. Coles, J.J. Wilkinson, Chemical Separation and Isotopic Variations of Cu and Zn From Five Geological Reference Materials, *Geostand. Geoanalytical Res.* 30 (2006) 5–16.

J.B. Chen, P. Louvat, J. Gaillardet, J.L. Birck, Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS, *Chem. Geol.* 259 (2009) 120–130.

J.C.J. Petit, J. de Jong, L. Chou, N. Mattielli, Development of Cu and Zn Isotope MC-ICP-MS Measurements: Application to Suspended Particulate Matter and Sediments from the Scheldt Estuary. *Geostand. Geoanalytical Res.*, 32 (2008) 149–166.

J.P. Toutain, J. Sonke, M. Munoz, A. Nonell, M. Polvé, J. Viers, R. Freydier, F. Sortino, J.L. Joron, S. Sumarti, Evidence for Zn isotopic fractionation at Merapi volcano, *Chem. Geol.* 253 (2008) 74–82.

K. Moeller, R. Schoenberg, R.B. Pedersen, D. Weiss, S. Dong, Calibration of the New Certified Reference Materials ERM-AE633 and ERM-AE647 for Copper and IRMM-3702 for Zinc Isotope Amount Ratio Determinations. *Geostand. Geoanalytical Res.* 36 (2012) 177–199.

K. Peel, D. Weiss, J. Chapman, T. Arnold, B. Coles, A simple combined sample–standard bracketing and inter-element correction procedure for accurate mass bias correction and precise Zn and Cu isotope ratio measurements *J. Anal. At. Spectrom.* 23 (2008) 103 - 110.

K.D. Collerson, B.S. Kamber, R. Schoenberg, Applications of accurate, high-precision Pb isotope ratio measurement by multi- collector ICP-MS, *Chem. Geol.* 188 (2002) 65–83.

M. Babinski, C. Aily, I. Ruiz, K. Sato, Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil. *Journal Physics IV France*, 107 (2003) 87-90.

M. Babinski, W.R. Van Schmus, F. Chemale, Pb-Pb dating and Pb isotope geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the São Francisco basin, Brazil: Implications for the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism, *Chem. Geol.* 160 (1999) 175–199.

M. Bigalke, S. Weyer, J. Kobza, W. Wilcke, Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil, *Geochim. Cosmochim. Acta*. 74 (2010) 6801–6813.

M. Kampa, E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.* 151 (2008) 362–367.

M. Komárek, V. Ettler, V. Chrastný, M. Mihaljevic, Lead isotopes in environmental sciences: a review, *Environ. Int.* 34 (2008) 562–77.

M. Saiki, J.O. Santos, E.R. Alves, F.A. Genezini, M.P. Marcelli, P.H.N. Saldíva,, Correlation study of air pollution and cardio-respiratory diseases through NAA of an atmospheric pollutant biomonitor, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 299 (2014) 773-779.

M.F. Andrade, R.M. Miranda, A. Fornaro, A. Kerr, B. Oyama, P.F. Andre, P. Saldíva, Vehicle emissions and PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual. Atmos. Health.* 5 (2012) 79–88.

Magnusson, O. *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, 2014.

N. Mattielli, J.C.J. Petit, K. Deboudt, P. Flament, E. Perdrix, A. Taillez, J.R. Lanchon, D. Weis, Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb-Zn refinery, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 1265–1272.

N.H. Yin, Y. Sivry, M.F. Benedetti, P.N.L. Lens, E.D. van Hullebusch, Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review, *Appl. Geochemistry*. 64 (2015) 128–135.

O.R. Sanchez-Ccoyllo, Y.R. Ynoue, D.L. Martins, R. Astolfo, M.R. Miranda, D.E. Freitas, S.A. Borges, A. Fornaro, A. Moreira, M.F. Andrade, Vehicular particulate matter emissions from road tunnels in São Paulo city, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 149 (2008) 241–249.

P. Kumar, L. Morawska, W. Birmili, P. Paasonen, M. Hu, M. Kulmala, R.M. Harrison, L. Norford, R. Britter, Ultrafine particles in cities, *Environ. Int.* 66 (2014) 1–10.

P.A. Sossi, G.P. Halverson, O. Nebel, S.M. Eggins, Combined Separation of Cu, Fe and Zn from Rock matrices and improved analytical protocols for stable isotope Determination, *Geostand. Geoanalytical Res.* 39 (2015) 129–149.

R. Ochoa Gonzalez, D. Weiss, Zinc Isotope Variability in Three Coal-Fired Power Plants: A Predictive Model for Determining Isotopic Fractionation during Combustion, Environ. Sci. Technol. 49 (2015) 12560–12567.

R.M. Miranda, M.F. Andrade, A. Fornaro, R. Astolfo, P.F. Andre, P. Saldiva, Urban air pollution: a representative survey of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities, Air Qual., Atmos. Health 5 (2012) 63–77.

S. Dong, D.J. Weiss, S. Strekopytov, K. Kreissig, Y. Sun, A.R. Baker, P. Formenti, Stable isotope ratio measurements of Cu and Zn in mineral dust (bulk and size fractions) from the Taklimakan Desert and the Sahel and in aerosols from the eastern tropical North Atlantic Ocean. Talanta 114 (2013) 103–109.

S.M.C.L. Gioia, D. Weiss, B. Coles, T. Arnold, M. Babinski, Accurate and precise zinc isotope ratio measurements in urban aerosols, Anal. Chem. 80 (2008) 9776–9780.

S.M.C.L. Gioia, M. Babinski, D.J. Weiss, A.A.F.S. Kerr, Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution, Atmos. Res. 98 (2010) 478 – 485.

S.M.C.L. Gioia, M. Babinski, D.J. Weiss, B. Spiro, A.A.F.S. Kerr, T.G. Veríssimo, I. Ruiz, J.C.M. Prates, An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline, Atmos. Environ. 149 (2016) 70–83.

T.F.D. Mason, D.J. Weiss, M. Horstwood, R.R. Parrish, S.S. Russell, B.J. Coles, High-precision Cu and Zn isotope analysis by plasma source mass spectrometry Part 2. Correcting for mass discrimination effects. Journal of Atomic Spectrometry, 19 (2004) 218–226.

World Health Organization (WHO) website;  
[http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/en/).

## Supplementary information

**Table S1** –Average values of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  and standard deviation (2s) for RMs and environmental samples in replicates (a - d). Average (pooled) and standard deviation (p2s) were calculated pooling all measurements of each RM and sample. In addition, were calculated combined precision ( $s_t$ ) for RMs and environmental samples.

Samples		$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$	2s	n	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$	2s	n	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	n
BCR-2 a		0.29	0.05	7	0.26	0.06	3	18.740	0.008	15.601	0.010	3
BCR-2 b		0.28	0.06	3	0.20	0.11	3	18.744	0.010	15.608	0.010	2
BCR-2 c		0.28	0.05	3	-	-	-	-	-	-	-	-
BCR-2 d		0.32	0.02	5	-	-	-	-	-	-	-	-
Average (pooled)	$s_t$	0.07			0.13			0.012		0.015		
	2s	0.29	18	0.23	0.11	6	18.742	0.008	15.604	0.012	5	
BHVO-2 a		0.34	0.09	4	0.05	0.04	2	18.677	0.026	15.552	0.026	1
BHVO-2 b		0.36	0.03	3	0.11	0.00	2	-	-	-	-	-
BHVO-2 c		0.30	0.05	4	-	-	-	-	-	-	-	-
BHVO-2 d		0.31	0.04	5	-	-	-	-	-	-	-	-
BHVO-2 e		0.32	0.04	4	-	-	-	-	-	-	-	-
Average (pooled)	$s_t$	0.09			0.08			-	-	-	-	
	2s	0.33	20	0.08	0.07	4	-	-	-	-	-	-
AGV-1 a		0.30	0.00	2	-0.02	0.06	2	18.906	0.010	15.621	0.010	2
AGV-1 b		0.29	0.01	2	0.00	-	1	18.901	0.006	15.616	0.008	1
AGV-1 c		0.23	0.07	7	-	-	-	-	-	-	-	-
Average (pooled)	$s_t$	0.08			0.08			0.012		0.013		
	2s	0.27	11	-0.01	0.07	3	18.903	0.008	15.619	0.007	3	
BRP-1 a		0.23	0.05	2								
BRP-1 b		0.23	0.01	2								
Average (pooled)	$s_t$	0.05										
	2s	0.23	4									
2709 San Joaquin Soil a		0.33	0.01	2	-	-	-	19.064	0.005	15.631	0.006	1
2709 San Joaquin Soil b		0.24	0.01	2	-	-	-	19.076	0.029	15.639	0.030	1
Average (pooled)	$s_t$	0.10						0.034		0.033		
	2s	0.29	2				19.070	0.017	15.635	0.011	2	
Tyre a		0.16	0.01	2	-	-	-	18.618	0.004	15.609	0.005	1
Tyre b		0.13	0.05	2	-	-	-	18.594	0.004	15.611	0.005	1
Average (pooled)	$s_t$	0.06						0.035		0.008		
	2s	0.15	4				18.606	0.035	15.610	0.004	2	
Cement a		0.31	0.06	2	0.43	0.08	2	-	-	-	-	-
Cement b		0.28	0.03	2	0.38	-	1	-	-	-	-	-
Average (pooled)	$s_t$	0.07			0.10			-	-	-	-	
	2s	0.30	4	0.41	0.08	4	-	-	-	-	-	-
Road dust a		0.11	0.02	2	0.03	0.01	2	18.345	0.004	15.600	0.005	1
Road dust b		0.13	0.01	2	0.05	0.01	2	18.338	0.004	15.605	0.003	1
Average (pooled)	$s_t$	0.03			0.03			18.345		15.600		
	2s	0.12	4	0.04	0.03	4	18.341	0.006	15.602	0.006	2	

- Not analysed

**Table S2** – Comparison of geological reference material to  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$  values obtained in this study and reported in the literature. First  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$  value published to NIST-2783.

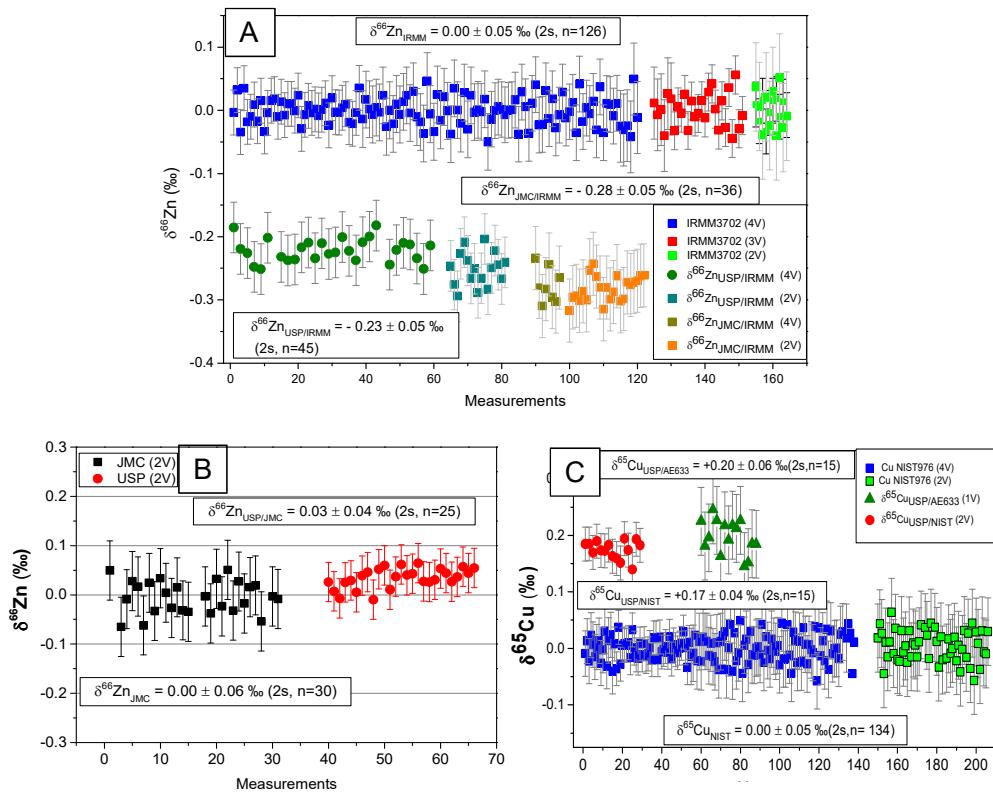
Material	Reference	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} (\text{\textperthousand})$	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IRMM}} (\text{\textperthousand})$	2s	n	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}} (\text{\textperthousand})$	2s	n
BCR 2	<b>This study</b>	<b>0.30</b>	<b>0.00</b>	<b>0.05</b>	6	<b>0.25</b>	<b>0.12</b>	<b>2</b>
	Archer e Vence (2004)	0.20	-	0.09	12	-	-	-
	Chapman et al. (2006)	0.29	-	0.12	8	-	-	-
	Cloquet et al. (2006)	0.32	-	0.13	2	-	-	-
	Toutain et al. (2008)	0.26	-	0.04	5	-	-	-
	Sonke et al. (2008)	0.25	-	0.04	4	-	-	-
	Herzog et al. (2009)	0.33	-	0.09	-	-	-	-
	Bigalke et al. (2010)	-	-0.09	0.08	-	0.19	0.08	1
	Moeller et al. (2012)	0.33	0.04	0.13	3	0.14	0.05	-
	Sossi et al. (2015)	0.25	-0.05	0.01	3	0.08	0.05	2
BCR 1	<b>This study</b>	<b>0.30</b>	<b>0.00</b>	<b>0.05</b>	4	<b>0.11</b>	<b>0.12</b>	<b>2</b>
	Archer e Vence (2004)	0.20	-	0.08	12	0.07	0.08	6
BHVO 2	<b>This study</b>	<b>0.40</b>	<b>0.10</b>	<b>0.04</b>	4	<b>0.03</b>	<b>0.04</b>	<b>2</b>
	Herzog et al. 2009	0.29	-	0.09	-	-	-	-
	Moynier et al. 2010	-	-	-	-	0.10	0.07	4
	Moeller et al. 2012	0.48	-	0.13	3	0.10	0.04	6
AGV 1	<b>This study</b>	<b>0.32</b>	<b>0.02</b>	<b>0.02</b>	2	<b>-0.02</b>	<b>0.06</b>	<b>2</b>
	Moynier et al. 2010	-	-	-	-	0.11	0.04	4
	Moeller et al. 2012	0.50	0.21	0.06	-	0.10	0.11	8
NIST 2783	<b>This study</b>	0.17	-0.13	0.03	-	-0.02	0.02	-
	Gioia et al. (2008)	0.17	-	0.10	-	-	-	-

**Table S3** – Comparison of geological reference material Pb isotopic composition reported in literature with values obtained in this study. First Pb isotopic composition published to particulate reference standard (NIST-2783). a - values reported in analytical certificates of RM b- values for residual fraction.

Material	Reference	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2s
BCR-2	<b>This study</b>	18.740	0.005	15.600	0.006	38.653	0.007
		18.736	0.010	15.596	0.010	38.638	0.011
		18.744	0.005	15.606	0.006	38.673	0.005
		18.741	0.009	15.604	0.009	38.667	0.010
		18.747	0.015	15.611	0.016	38.696	0.019
	<b>Mean</b>	<b>18.742</b>	<b>0.008</b>	<b>15.604</b>	<b>0.012</b>	<b>38.666</b>	<b>0.044</b>
	<b>USGS<sup>a</sup></b>	18.750	0.011	15.615	0.003	38.691	0.021
	<b>Collerson et al. (2002)</b>	18.757	0.012	15.623	0.007	38.723	0.018
	<b>Baker et al. (2004)</b>	18.765	0.011	15.628	0.005	38.752	0.022
	<b>Weis et al. (2006)</b>	18.753	0.020	15.625	0.004	38.724	0.041
BHVO-2	<b>This study</b>	<b>18.677</b>	<b>0.026</b>	<b>15.552</b>	<b>0.026</b>	<b>38.310</b>	<b>0.028</b>
	<b>Collerson et al. (2002)</b>	18.679	0.002	15.562	0.002	38.285	0.004
	<b>Baker et al. (2004)</b>	18.649	0.019	15.540	0.017	38.249	0.022
	<b>Weis et al. (2006)</b>	18.647	0.024	15.533	0.009	38.237	0.018
AGV-1	<b>This study</b>	18.909	0.006	15.624	0.006	38.453	0.007
	<b>This study</b>	18.902	0.004	15.617	0.005	38.429	0.004
	<b>Mean</b>	<b>18.904</b>	<b>0.009</b>	<b>15.619</b>	<b>0.009</b>	<b>38.437</b>	<b>0.028</b>
	<b>Weis et al. (2006)<sup>b</sup></b>	18.900	0.009	15.610	0.010	38.564	0.043
	<b>Weis et al. (2006)</b>	18.940	0.006	15.653	0.004	38.560	0.010
NIST-2783	<b>This study</b>	<b>17.981</b>	<b>0.006</b>	<b>15.596</b>	<b>0.007</b>	<b>37.892</b>	<b>0.006</b>

**Table S4** – Values of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  and standard deviation (2s) for aerosol samples from São Paulo city.

Date	id	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	2s	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ (‰)	2s
03/08 D	1D (C)	1.173	0.002	-0.15	0.10	-	-
	1D (F)	1.168	0.002	-0.18	0.07	-	-
03/08 N	1N (C)	1.178	0.003	-0.11	0.10	-	-
	1N (F)	1.172	0.001	-0.19	0.07	-	-
04/08 D	2D (C)	1.178	0.002	-0.44	0.14	-	-
	2D (F)	1.173	0.01	-0.44	0.05	-	-
05/08 D	3D (C)	1.198	0.011	-0.81	0.03	0.44	0.05
	3D (F)	1.245	0.009	-0.71	0.06	0.38	-
05/08 N	3N (C)	1.194	0.007	-0.95	0.02	0.47	0.03
	3N (F)	1.215	0.003	-0.80	0.04	0.60	0.02
08/08 D	4D (C)	1.181	0.009	0.02	0.03	0.26	0.14
	4D (F)	1.178	0.008	0.05	0.08	0.53	0.10
08/08 N	4N (C)	1.171	0.004	0.18	0.05	0.15	0.04
	4N (F)	1.167	0.002	0.05	0.10	0.12	0.13



**Figure S1** – Comparison of our in-house Cu- and Zn-USP solution with international standards and long-term precision of measurements. A) Values for Zn-USP and -JMC measured against Zn-IRMM(3702). B) Values for Zn-USP measured against Zn-JMC. C) Cu-USP measured against Cu-NIST(976) and -AE(633).

#### **4.2 Isótopos de Pb, Zn, Cu para a identificação e discriminação de fontes poluentes nos aerossóis.**

Nesta seção serão apresentados os resultados e discussões contidos no manuscrito científico “*Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination*”, que será submetido ao periódico internacional *Science of the Total Environment*.

O estudo a seguir demonstra a grande utilidade dos isótopos de Pb, Zn e Cu na caracterização e discriminação de fontes poluentes relacionadas ao tráfego veicular, construção civil e à área industrial de Cubatão. A partir das composições isotópicas de Pb e Zn medidas no material particulado da cidade de São Paulo no inverno de 2013, foi possível identificar a predominância das assinaturas isotópicas relacionadas à emissão veicular. Apesar disso, em alguns dias foram observadas composições isotópicas de Pb e Zn similares às assinaturas isotópicas de poeira de rua, área industrial de Cubatão e à uma fonte ainda não-caracterizada, porém com valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  e razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  específicas. A predominância das fontes em dias específicos foi associada às condições meteorológicas e às massas de ar provenientes de diferentes direções. As contribuições das fontes poluentes para as composições isotópicas de Pb e Zn no material particulado foram quantificadas por dois modelos de mistura ternária. No modelo 1 as emissões veiculares apresentaram as maiores contribuições (66%), seguida pela poeira de rua (18%) e a área industrial de Cubatão (16%). No modelo 2 o tráfego veicular (63%) também foi predominante, com menores contribuições da fonte não-caracterizada (25%) e a área industrial de Cubatão (12%). Esses resultados são suportados pelo intenso tráfego veicular diário nas marginais e avenidas próximas aos pontos de amostragem e também por estudos anteriores; além disso a contribuição da área industrial de Cubatão se mostrou importante. Outro aspecto interessante está relacionado à contribuição significativa da fonte não-caracterizada, que pode estar associada às indústrias localizadas na RMSP e/ou à queima de biomassa, sugerindo a necessidade de estudos adicionais que avaliem a assinaturas isotópicas nessas e em outras fontes poluentes para o material particulado atmosférico da cidade de São Paulo.

## **Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination.**

Souto-Oliveira, C.E.<sup>1,2\*</sup>; Babinski, M.<sup>1</sup>; Andrade, M.F.<sup>3</sup>;

1- Centro de Pesquisas Geocronológicas, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo,  
Rua dos Lago, 562, São Paulo, SP, Brazil

2 –Centro de Estudos Químicos, UNIFIEO, Av. Franz Voegili, 300, Osasco, SP, Brazil

3 – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências  
Atmosféricas, Universidade de São Paulo, Rua do Matão, 1226, São Paulo, SP, Brazil

\*(carlos.edu.oliveira@usp.br)

### **Abstract**

This study reports the simultaneous use of Pb, Cu and Zn Multi-Isotopic Systems (MIS) to identify and discriminate pollutant sources of atmospheric particulate matter (PM) collected during day and nighttime temporal resolution in São Paulo city, Brazil. The isotopic signatures found in PM for Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.156$  to  $1.312$ ,  $n=113$ ), Zn ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = +0.43$  to  $-1.36\text{\textperthousand}$ ,  $n=62$ ) and Cu ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.12$  to  $0.66\text{\textperthousand}$ ,  $n=7$ ) are comparable with those measures on the main pollutant sources found in the region. The isotopic fingerprint of road dust and tires ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 0.00$  to  $+0.20\text{\textperthousand}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.15$  to  $1.19$ ) were differentiated from vehicular emission ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0.60$  to  $+0.00\text{\textperthousand}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.19$ ) and PM from an industrial area ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0.60\text{\textperthousand}$  and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ) by  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  four-isotope plot. In addition, isotopic signatures of cement ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 0.00$  to  $+0.30\text{\textperthousand}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.10$  to  $+0.30\text{\textperthousand}$ ) was distinguished from road dust ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.38$  to  $+0.58\text{\textperthousand}$ ) and vehicular emission ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} = +0.46$  to  $+0.59\text{\textperthousand}$ ) in a  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  isotope plot. For the first time, vehicular traffic (63%), industrial area (9%) and another uncharacterized source (25%) contributions, possibly associated with industrial and biomass burning emissions, were accounted using a ternary mixing model based on Pb and Zn isotopic fingerprints of the main pollutant sources. Our findings encourage the use of Pb, Cu and Zn MIS to source apportionment studies in the atmosphere, discriminating sources with co-linear signatures.

## 1 Introduction

Air pollution is the major environmental threat to the public health in the world. More than 80% of people who live in urban areas, that monitor air quality, are exposed to pollution levels that exceed the World Health Organization (WHO) limits. The air quality and public health is directly impacted by high concentrations of inhalable particles (<10  $\mu\text{m}$ ) which may cause cancer, cardiovascular and respiratory diseases associated with millions of deaths each year in the world (WHO, 2016). In addition, some studies have shown the effect of high concentrations of particles on climate change due to the impact on radiative balance and cloud formation process (Souto-Oliveira et al., 2016 and references there in; IPCC, 2013).

Source apportionment studies of particulate matter (PM) in the atmosphere have made use of receptor models to identify and quantify the main pollutant sources, which is comprised chemical mass balance, factor analysis methods (principal component analysis (PCA) and positive matrix factorization (PMF)) (Taiwo et al., 2014, Reff et al., 2007). PMF is an important tool based on variability of elemental concentrations in PM, extensively used to guide governmental policies for air quality control. In São Paulo city, many studies have determined the elemental profiles and pollutant sources contributions to PM, such as heavy- and light-duty vehicular traffic (50-60%, Cu, Zn, BC, S, Mn, Pt, Ni Cr), soil (10-30%, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti), industrial emissions (10-20%, Fe, Cu, Zn, Cr, Pb, Ni) and biomass burning (10-20%, BC, K) (Andrade et al., 2012; Sanchez-Ccoyllo et al., 2008; Sanchez-Ccoyllo and Andrade, 2002; Castanho and Artaxo, 2001; Andrade et al., 1994; Bouéres and Orsini, 1981). The co-linearity among different sources characterized by the same tracer-elements is a challenge to the identification of air pollution sources.

Despite the progress in receptor modeling, pollutant sources discrimination remains a major challenge in atmospheric sciences (Calvo et al., 2013). Receptor models show some drawbacks for source identification and discrimination considering that in complex systems, as urban atmosphere, trace-elements can be associated with many sources (Roy et al., 2016). In this context, isotopic systems have been successfully employed to identify these sources and trace them in different environments using their isotopic fingerprints (Gioia et al., 2016; Sherman et al., 2015; Widory et al., 2010).

The Pb isotope ratios ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) are not affected by fractionation during emission, transport and depositional process, retaining the original isotopic composition of sources in the environmental samples, which is a relevant feature to determine the sources fingerprints (Komárek et al., 2008 and references therein). In the first application of lead isotopes in environmental science, Chow and Johnstone (1965) showed that large amounts of Pb (~2.6 million tons) were released to the global atmosphere isotopic signature of leaded gasoline ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  1.12 to 1.16), extensively used between 1960 and 1970. After the phase out of leaded gasoline in the late 20<sup>th</sup> century, several studies demonstrated that Pb isotopic signatures in the atmosphere have changed, due to the increase of Pb released by other important sources such as industrial, cement factories, dust and coal combustion (Zhu et al., 2013; Carignan et al., 2005; Ettler et al., 2004; Grousset et al., 1994). In São Paulo city, Pb isotopic system was first employed to identify and characterize contributions of vehicular traffic ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$ ) and from an important industrial area ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ) to the atmosphere (PM<sub>2.5</sub>  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.15$  to 1.24; PM<sub>10-2.5</sub>  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.15$  to 1.24) (Gioia et al., 2016). However, this unique isotopic system does not discriminate isotopic signatures of important sources, such as road dust, vehicular exhaust and cement, due to the overlap of isotopic composition of these sources (Gioia et al., 2010, 2016; Babinski et al., 2003). This limitation can be solved by using isotopic systems of two or more elements in 2D or 3D plots, denoted as Multi-Isotopic Systems (MIS) (Wiederhold, 2015; Dewan et al., 2015; Guéguen et al., 2012; Widory et al., 2010).

Zinc ( $^{64}\text{Zn}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{67}\text{Zn}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ ) and copper ( $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ) stable isotopes present mass-dependent fractionation during physico-chemical process with different extent in the environment and anthropogenic activities (Mattielli et al., 2009; John et al., 2007). Therefore, isotopic composition of these metals is variable and retain the signature of processes in each source, which allow the source tracing in environmental compartments.

Recent studies have demonstrated that during Zn ore processing (roasting, grilling and smelting) and coal combustion in high temperature (700 to 1500°C) large isotopic fractionation may occur. In these processes, residues such as slags and fly ash are enriched in heavy isotopes, while the dust particles and flue gas from smelters and coal-fired power plants, respectively, are enriched in light isotopes (Ochoa and Weiss, 2015; Mattielli et al., 2009). Some works have reported high Zn isotopic fractionation in PM from urban

areas, such as São Paulo (Gioia et al., 2008), Barcelona and London (Ochoa et al., 2016), suggesting association with distinct anthropogenic sources.

Copper isotopes have been applied to show pathways of the metal in soils, water and living organisms, due to the high fractionation in biogeochemical process and redox reactions (Fujii et al., 2014; Bigalke et al., 2010, 2011; Moynier et al., 2009; Bermin et al., 2006). However, Cu isotopic compositions determined in atmosphere are still scarcely studied. Ochoa et al. (2016) have associated Cu isotopic composition in PM from Barcelona ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE}633}$  +0.04 to +0.33‰) and London ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{AE}633}$  +0.37 to +0.97‰) with brake wear and fossil fuel combustion, respectively. Despite the recent advances in using isotopes to evaluate atmospheric pollution, Pb, Cu and Zn isotopic data were not yet applied simultaneously to characterize isotopic fingerprints of pollutant sources and discriminate and quantify their contributions.

The aim of this study is to show the relevance of Pb, Cu and Zn MIS to identify and discriminate the main pollutant sources in atmospheric aerosol and the use of a novel Pb and Zn isotopic ternary mixture model for source apportionment of pollutants in a megacity. To this end, Pb, Cu and Zn isotopic fingerprints of road dust, tires, cement, and aerosol collect in membrane filters from industrial area and road tunnel were determined and compared with isotopic compositions measured in aerosol from São Paulo City collected during the winter of 2013 in membrane filters. The temporal resolution (12 h) used to PM sampling allowed the observation of short-term variability of these signatures and sources predominance during daytime and nighttime periods. The seasonal patterns of these isotopic signatures were attributed to traffic, meteorology and air masses long-range transport. Finally, a quantitative model for source apportionment in this megacity was performed with a ternary mixing modelling using Pb and Zn isotopic fingerprints of the main pollutant sources.

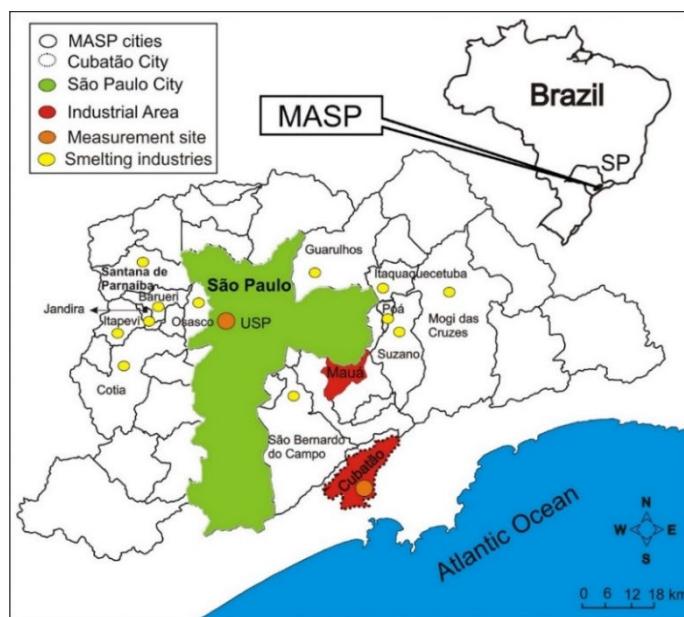
São Paulo City is situated (23,6°S; 46,6°W) on a plateau 760 m above sea level, with the Atlantic Ocean in the southeast direction at 50 km distance. Between the sea and the São Paulo City there are the main industrial areas: Cubatão (23,9°S; 46,4°W) and Mauá (23,7°S; 46,5°W). Figure 4.13 illustrates the map of the São Paulo City and other municipalities in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP). The MASP is an urban region encompassing an area of 7946 km<sup>2</sup> in the south-eastern region of Brazil (Fig. 4.13). The most urbanized region occupies an area of 1000 km<sup>2</sup>. With over 20 million

inhabitants, the MASP is the largest megacity in South America and rank among the ten most populous in the world. São Paulo City is characterized by the vehicular emissions that are responsible for most of the pollutants emissions, followed by industrial emissions and construction activities (Gioia et al., 2016; Andrade et al. 2012).

## 2 Methods

### 2.1 Sampling site and aerosol collection

Urban aerosol samples, collected at São Paulo City, were taken on the rooftop of the Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG, Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences) on the main campus of the University of São Paulo (USP, 23.56°S; 46.73°W), which is situated in the western side of the city (Fig. 1). The sampling site was located approximately 1 km northeast and 4 km north of the two main roads with intense traffic (Marginal Tietê and Marginal Pinheiros, respectively). During daytime period (7am–7pm, local time), these roads have a high mean hourly traffic density (8000 automobiles, 1500 motorcycles, 220 trucks and 90 buses). At night, traffic volume is less than half of the day and is dominated by heavy-duty vehicles (mainly trucks), which are not allowed to circulate during the daytime hours (Souto-Oliveira et al., 2016).



**Figure 1** - Map of Metropolitan Area of São Paulo (MASP). The São Paulo City is in green. Sampling sites are located on the campus of the University of São Paulo and Cubatão City, represented by an orange circle. The cities of Cubatão and Mauá, which comprise large industrial areas, appear in red and cities with metals smelting industries are marked with yellow circle (modified from Souto-Oliveira et al., 2016).

The aerosol samples were collected in São Paulo City during forty-five days (July to August, 2013, n=180). Each sample was sampled during 12 h interval in polycarbonate membranes (Whatman®) under constant air flow (16 L min<sup>-1</sup>) and split in coarse (2.5 to 10 µm, named as PM<sub>10-2.5</sub>) and fine (<2.5 µm, named as PM<sub>2.5</sub>) fractions. Aerosol samples from one of the main industrial area (Cubatão), located 48 km southeast of USP (Fig. 1), were collected during 15 days using similar configuration of sampling in São Paulo City. Aerosol samples were also collected inside tunnels, in order to characterize vehicular traffic emissions, using a high-volume sampler (1104 Lpm) during 12 h interval, details of the tunnel experiment can be found in Perez-Martinez et al.(2014). Other important pollutant sources for urban aerosol were sampled, such as road dust, tyre, and cement.

## 2.2 PM sample acid dissolution and isotopic analysis

All the chemical procedure was conducted under clean room laboratory (class 10000) and laminar flow hood (class 100) at Center of Geochronological Research, University of São Paulo (USP). Ultrapure Acids (HCl, HNO<sub>3</sub>, HF and HBr), were obtained using the Acid Purification System (Savillex®, DST-100). Diluted solutions were prepared using Milli-Q ultrapure water (18.2 MΩ cm<sup>-1</sup>). PFA Teflon beakers (Savillex®) were previously cleaned by boiling in 50% HNO<sub>3</sub> and 50% HCl (v v<sup>-1</sup>), separately during 1 hour each. The chemical procedures, combined element separation (Pb, Cu and Zn), Thermal Ionization Mass Spectrometer (TIMS) and Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (MC-ICP-MS) isotopic measurements were described and validated during a prior work (Souto-Oliveira et al., in prep.). The Pb concentrations were determined by isotopic dilution (ID-TIMS) and Cu and Zn concentrations measured by MC-ICP-MS using external calibration.

The lead isotopic composition was measured by TIMS (Thermo Finnigan, MAT 262) and are reported as <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb and <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratios. Mass fractionation was corrected by annual mean (0.095% a.m.u.), determined based on repeated measurements of NBS-981 in each analytical session during this study. The Zn and Cu isotopic compositions were determined in a MC-ICP-MS Neptune Plus (double focus system, Thermo Scientific), employing m-SSB and en-SSB methods for fractionation correction. In this measurements samples are measured against in-house standard (USP), according to eq.1 and eq.2:

$$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}} = \left[ \frac{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{sample}}}{(^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn})_{\text{USP}}} \right] \times 1000 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}} = \left[ \frac{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{sample}}}{(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{USP}}} \right] \times 1000 \quad (\text{Eq. 2})$$

To recalculate the values of  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{USP}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{USP}}$  in relation to JMC and NIST976 international standards, an isotopic offset of +0.32‰ and +0.17‰ was applied for Zn and Cu, respectively. These values were determined based on measurements of our in-house against these standards during analytical sessions (n=10). Isotopic compositions of samples were recalculated to  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  and  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  to allow comparison with the literature values. The Total procedures blanks were measured during routinely analysis of samples and were on average < 3 ng for Cu, < 7 ng for Zn and < 90 pg for Pb.

### 2.3 Black carbon, gases and elemental concentrations measurements and enrichment factor calculation

Elemental concentrations (Pb, Zn, Ti, Al) and Black carbon (BC) percentages of PM mass were determinate in PM samples by an Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX 700; Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Tokyo, Japan) and optical reflectance with a smoke stain reflectometer (model 43D; Diffusion Systems Ltd, London, UK), respectively. These procedures were detailed described elsewhere (Souto-Oliveira et al., 2016). To evaluate temporal Pb and Zn inputs to aerosol compared to local background values, enrichment factor (EF) was calculated using Ti as reference element and PM median concentrations as background:

$$EF = \frac{C_{x(s)}/C_{Ti(s)}}{C_{x(m)}/C_{Ti(m)}} \quad (\text{Eq. 3})$$

where  $C_{x(s)}$  and  $C_{Ti(s)}$ , represent the concentrations of element and Ti in each sample, respectively, and  $C_{x(m)}$  and  $C_{Ti(m)}$  represent their median concentrations. The median  $\pm 2\sigma$  of elemental concentrations in PM samples was used to estimate background concentrations in PM instead crustal average concentrations, considering that crustal is a global average and cannot reflect local geochemical composition (Reimann et al., 2005; Reimann and Caritat, 2005). Usually, Ti and Al are used as reference element due to their main provenience being from geogenic sources. These elements showed strong correlation in aerosol samples corroborating this assumption.

To correlate our isotopic compositions results with carbon monoxide (CO), which is a trace-gas of vehicular emissions from the light-duty vehicles (Nogueira et al., 2015), we considered the hourly mean concentrations of CO measured at air quality station located in the Marginal Tietê, operated by the São Paulo State Environmental Protection Agency (CETESB, *Companhia de Tecnologia em Saneamento Ambiental*).

## 2.4 Air mass trajectories analysis

Air masses trajectories were computed using the Global Data Assimilation System (GDAS), an operational system from the National Weather Service National Centers for Environmental Prediction. The GDAS is used as an input in the Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model (version 4). Backward trajectories are selected on a case-by-case basis, and the model vertical velocity option is chosen (Stein et al., 2015). These trajectories provide the source of air masses arriving at the MASP at different levels (altitudes) and preset time intervals, the coordinates of the IAG, where the samples were collected, constituting a starting point.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Temporal variability of Pb, Zn and Cu isotopic composition and concentrations on urban aerosol

The Pb, Zn and Cu average concentrations and isotopic signatures in PM<sub>10-2.5</sub> and PM<sub>2.5</sub> samples from São Paulo City collected during winter of 2013 are shown in Table 1. The Pb concentrations evaluated in 113 aerosol samples (Table 2) ranged from 0.2 to 47.2 ng m<sup>-3</sup> (PM<sub>10-2.5</sub>) and from 0.1 to 34.0 ng m<sup>-3</sup> (PM<sub>2.5</sub>), whereas <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb ratios ranged from 1.165 to 1.279 and from 1.149 to 1.312 to coarse and fine fractions respectively. The <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratios ranged from 1.874 to 2.094 (coarse) and from 1.817 to 2.128 (fine) (Table 1). In the nighttime, Pb isotopic compositions and concentrations were more variable than in the daytime period (Fig. 2a). Most samples presented less radiogenic compositions (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb < 1.20) in both size particles, and some samples showed more radiogenic compositions (<sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb > 1.20) mainly in the fine fraction (Fig. 2b). These samples were observed during weekend days associated with low Pb concentrations and cold front coming from southwest and southeast. In contrast, less radiogenic isotopic compositions and higher lead concentrations were observed during week days (Fig. 2c). In the week days 16 and 17 of July the more radiogenic compositions were related to the intense cold front occurred during the days 14 and 15 (Fig. 2c).

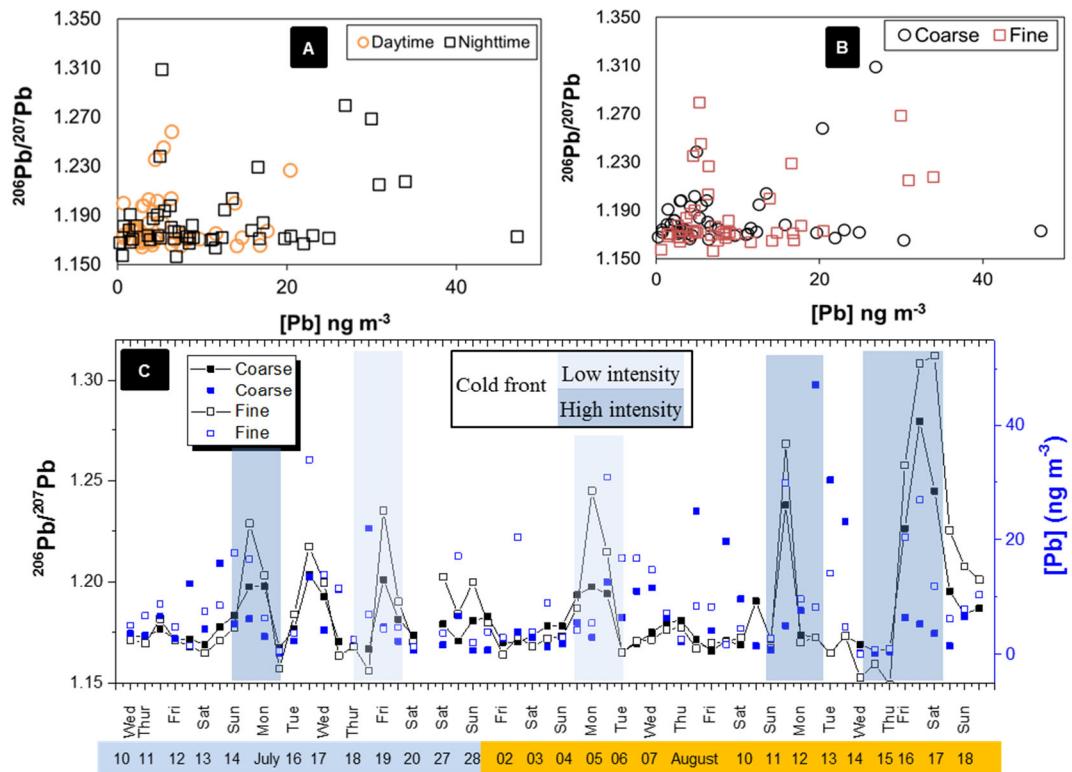
**Table 1** - Pb, Cu and Zn isotopic compositions and concentrations averages in aerosol samples from São Paulo City and in the pollutant sources.

Samples		$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	[Pb] (ng m <sup>-3</sup> )	n	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	[Zn] (ng m <sup>-3</sup> )	n	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ (‰)	[Cu] (ng m <sup>-3</sup> )	n
<b>São Paulo (PM<sub>10-2.5</sub>)</b>	Aver	<b>1.183</b>	<b>2.060</b>	7.4		<b>-0.50</b>	<b>45.9</b>		<b>0.33</b>	<b>21.4</b>	
	1σ	0.021	0.042	8.7		0.40	37.5		0.15	19.6	
	Max	1.279	2.094	47.2	56	0.43	142.7	31	0.47	50.8	4
	Min	1.165	1.874	0.2		-1.36	0.8		0.15	10.5	
<b>São Paulo (PM<sub>2.5</sub>)</b>	Aver	<b>1.188</b>	<b>2.047</b>	<b>9.1</b>		<b>-0.48</b>	<b>34.4</b>		<b>0.41</b>	<b>18.1</b>	
	1σ	0.035	0.068	8.0	57	0.33	23.3	31	0.21	16.2	
	Max	1.312	2.128	34.0		0.16	118.9		0.60	42.3	4
	Min	1.149	1.817	0.1		-1.10	1.2		0.12	8.4	
<b>Industrial Area (Cubatão) (PM<sub>10-2.5</sub> and 2.5)</b>	Aver	<b>1.281</b>	<b>1.871</b>	<b>14.8</b>		<b>-0.24</b>	<b>122.0</b>		-	-	-
	1σ	0.030	0.055	13.2		0.08	105.7		-	-	-
	Max	1.321	3.469	32.1	12	-0.06	370.3	10	-	-	-
	Min	1.176	1.803	0.8		-0.59	14.2		-	-	-
<b>Road tunnel (PM<sub>10</sub>)</b>	Aver	<b>1.171</b>	<b>2.080</b>	<b>8.3</b>	6	<b>-0.14</b>	<b>437.0</b>	6	<b>0.45</b>	<b>27.5</b>	6
	1σ	0.005	0.009	4.3		0.07	57.2		0.16	12.4	
<b>Cement</b>	Aver	<b>1.335</b>	<b>1.878</b>	<b>0.8<sup>a</sup></b>	10	<b>0.20</b>	<b>15.5<sup>a</sup></b>	10	<b>0.27</b>	<b>2.0<sup>a</sup></b>	10
	1σ	0.151	0.225	0.1		0.10	3.5		0.14	1.4	
<b>Road dust</b>	Aver	<b>1.335</b>	<b>1.878</b>	<b>0.8<sup>a</sup></b>	9	<b>0.20</b>	<b>15.5<sup>a</sup></b>	10	<b>0.25</b>	<b>2.0<sup>a</sup></b>	5
	1σ	0.152	0.219	0.1		0.10	3.5		0.13	1.4	
<b>Tires</b>	Aver	<b>1.1752</b>	<b>2.0843</b>	<b>1.5<sup>a</sup></b>	6	<b>0.17</b>	<b>4384.3<sup>a</sup></b>	6	-	-	-
	1σ	0.012	0.014	0.7		0.04	2082		-	-	-
<b>Gasoline</b>	Aver	<b>1.162</b>	<b>2.092</b>	<b>0.5<sup>b</sup></b>	5	-	-	-	-	-	-
	1σ	0.013	0.013	0.3		-	-		-	-	-
<b>Alcohol</b>	Aver	<b>1.107</b>	<b>2.153</b>	<b>0.3<sup>b</sup></b>	3	-	-	-	-	-	-
	1σ	0.037	0.040	0.3		-	-		-	-	-
<b>Diesel</b>	Aver	<b>1.157</b>	<b>2.101</b>	<b>2.3<sup>b</sup></b>	4	-	-	-	-	-	-
	1σ	0.021	0.023	1.3		-	-		-	-	-

a – Concentrations are in ppm

b – Concentrations are in ppb

The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios obtained in this study were comparable with those observed in prior works carried out in São Paulo City during 2000 and 2006 (Gioia et al., 2016; Babinski et al., 2003). However, on average Pb concentrations are lower than those previously observed (Fig. S1, supplementary information). Considering that the leaded gasoline phase out in Brazil took place in 1992, the decrease in the Pb concentrations during the last decade observed in aerosols from São Paulo City is mainly related to the reduction of PM concentrations between 2000 and 2013, due to PM emission control policies, and meteorological conditions (CETESB, 2015).



**Figure 2** - Pb isotopic ratios ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) vs Pb concentrations for (A) daytime (7am to 7pm) and nighttime (7pm to 7am) period and (B) coarse ( $\text{PM}_{10-2.5}$ ) and fine ( $\text{PM}_{2.5}$ ) fractions. (C) The  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios and Pb concentrations variability for coarse and fine fractions during 30 day period in a temporal resolution of 12 h. The more radiogenic Pb compositions were observed under cold front entrance in the São Paulo City coming from southeast and southwest.

The Zn isotopic compositions ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) and concentrations determined on 62 samples show similar variability between fine and coarse fractions, ranging from +0.10 to -1.36‰ and 4.4 to 142.7  $\text{ng m}^{-3}$ , respectively (Tables 1 and 3). The  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values showed inverse correlation in relation to Zn concentrations; samples enriched with heavier Zn isotopes had lower concentrations (Fig. 3a). The Zn concentrations and  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values were similar during nighttime and daytime (Fig. 3b), except for 3 samples which presented lighter Zn and higher concentrations. About half of all samples (52%) are slightly enriched in light Zn isotopes, showing  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values between 0.00 and -0.60‰, followed by those samples with  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values lower than -0.60‰, whose accounted 40% of the samples. In contrast, 16% of PM samples are enriched in heavy Zn isotopes with  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0.00\text{\textperthousand}$ . Some of those lower  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0.60\text{\textperthousand}$ ) were determined on the weekend or on the next days, when cold front predominated, as

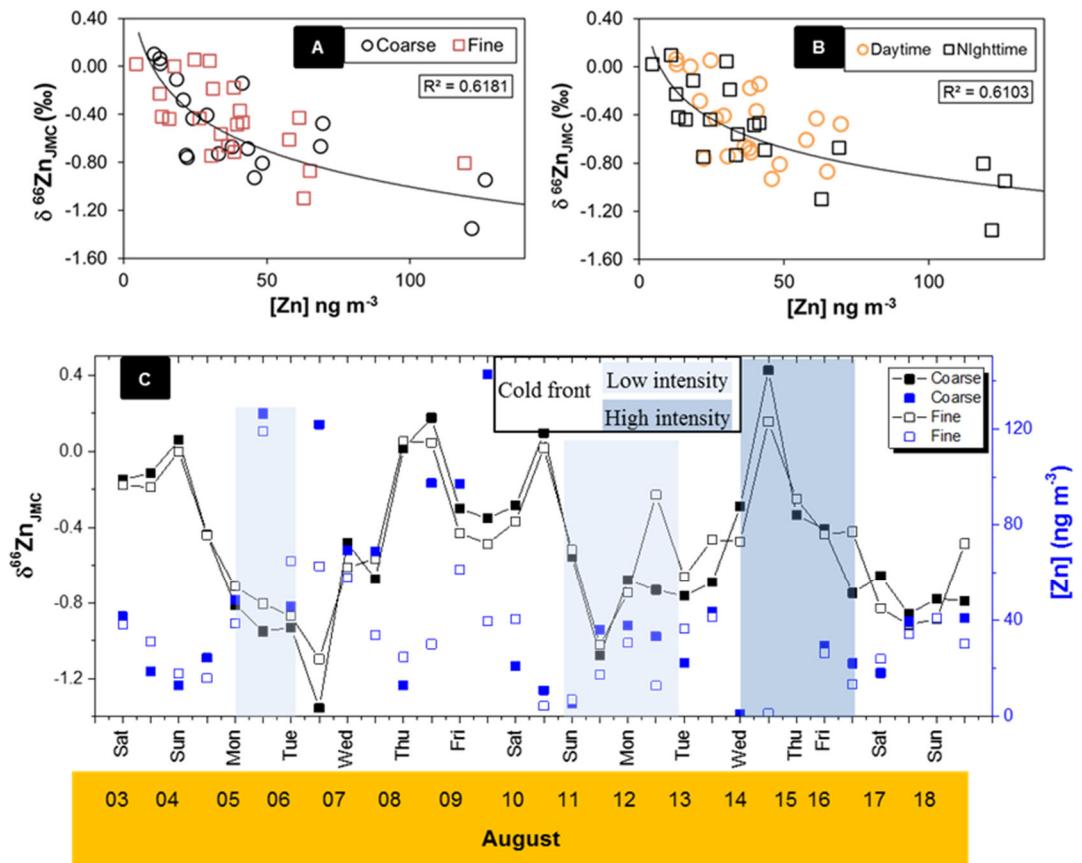
observed in the days 5, 6, 11, 17 and 18. The higher Zn concentrations ( $> 100 \text{ ng m}^{-3}$ ) were observed on the days 5 to 9, all of them at week days (Fig. 3c).

**Table 2** - Concentrations and isotopic compositions of Pb in coarse and fine aerosol sizes from São Paulo City.

Date	Weekday	Size <sup>a</sup>	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	% <sup>b</sup>	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	% <sup>b</sup>	Pb (ng m <sup>-3</sup> )
10/07 N	Wed	C	1.173	0.004	2.074	0.006	3.64
		F	1.171	0.002	2.078	0.004	5.07
11/07 D	Thur	C	1.173	0.002	2.076	0.003	3.28
		F	1.170	0.002	2.079	0.003	6.73
11/07 N	Fri	C	1.177	0.002	2.070	0.005	6.71
		F	1.182	0.002	2.055	0.004	8.85
12/07 D	Fri	C	1.172	0.002	2.076	0.003	2.75
		F	1.171	0.001	2.070	0.002	4.77
12/07 N	Sat	C	1.172	0.003	2.086	0.005	12.33
		F	1.168	0.002	2.089	0.004	1.47
13/07 D	Sat	C	1.169	0.002	2.083	0.003	4.38
		F	1.165	0.001	2.087	0.001	7.56
13/07 N	Sun	C	1.178	0.002	2.077	0.002	15.86
		F	1.171	0.001	2.086	0.002	8.55
14/07 D	Sun	C	1.183	0.002	2.069	0.002	5.34
		F	1.177	0.001	2.077	0.001	17.74
14/07 N	Mon	C	1.198	0.002	2.038	0.003	6.23
		F	1.229	0.002	1.972	0.002	16.57
15/07 D	Tue	C	1.198	0.003	2.052	0.003	3.09
		F	1.203	0.002	2.043	0.002	6.35
15/07 N	Wed	C	1.167	0.006	2.088	0.007	0.29
		F	1.157	0.004	2.102	0.004	0.58
16/07D	Thu	C	1.177	0.003	2.072	0.006	2.35
		F	1.184	0.002	2.052	0.004	3.72
16/07N	Fri	C	1.204	0.002	2.014	0.003	13.55
		F	1.218	0.001	1.987	0.001	33.96
17/07D	Sat	C	1.193	0.002	2.036	0.002	4.26
		F	1.200	0.001	2.016	0.001	13.87
17/07N	Sun	C	1.170	0.002	2.088	0.003	11.28
		F	1.164	0.002	2.096	0.003	11.57
18/07D	Mon	F	1.168	0.003	2.090	0.004	2.64
		C	1.167	0.001	2.091	0.002	21.98
18/07N	Tue	F	1.156	0.003	2.128	0.003	6.96
		C	1.201	0.003	2.021	0.006	4.75
19/07D	Wed	F	1.235	0.001	1.952	0.001	4.51
		C	1.182	0.002	2.062	0.002	2.28
19/07N	Thu	F	1.190	0.001	2.045	0.001	4.71
		C	1.174	0.003	2.079	0.003	0.77
20/07D	Fri	F	1.170	0.002	2.078	0.001	1.38
		C	1.179	0.005	2.067	0.008	1.69
27/07D	Sat	F	1.202	0.002	2.013	0.002	3.71
		C	1.171	0.002	2.060	0.003	6.71
27/07N	Sun	F	1.184	0.002	2.040	0.003	17.17
		C	1.181	0.003	2.065	0.005	0.72
28/07D	Mon	F	1.200	0.002	2.030	0.003	2.09
		C	1.183	0.003	2.062	0.004	0.73
28/07D	Tue	F	1.180	0.002	2.064	0.019	3.90
		C	1.170	0.002	2.084	0.002	2.77
02/08 D	Wed	F	1.164	0.002	2.091	0.003	2.93
		C	1.170	0.001	2.088	0.001	3.87
02/08 N	Thu	F	1.173	0.002	2.086	0.001	20.47

Table 2 (continued)

03/08 D	Sat	C	1.173	0.002	2.083	0.002	
		F	1.168	0.002	2.088	0.002	
03/08 N		C	1.178	0.003	2.075	0.004	
		F	1.172	0.001	2.083	0.002	
04/08 D	Sun	C	1.178	0.002	2.079	0.002	
		F	1.173	0.010	2.082	0.009	
04/08 N		C	1.194	0.003	2.041	0.005	
		F	1.187	0.002	2.051	0.002	
05/08 D	Mon	C	1.198	0.011	2.026	0.012	
		F	1.245	0.009	1.933	0.009	
05/08 N		C	1.194	0.007	2.035	0.010	
		F	1.215	0.003	1.991	0.002	
06/08 D	Tue	C	1.166	0.002	2.085	0.004	
		F	1.165	0.002	2.079	0.002	
06/08 N		C	1.170	0.001	2.083	0.002	
		F	1.171	0.002	2.079	0.003	
07/08 D	Wed	C	1.175	0.001	2.076	0.002	
		F	1.171	0.003	2.076	0.004	
07/08 N		C	1.180	0.002	2.063	0.001	
		F	1.176	0.002	2.068	0.003	
08/08 D	Thu	C	1.181	0.009	2.072	0.006	
		F	1.178	0.008	2.065	0.007	
08/08 N		C	1.171	0.004	2.089	0.005	
		F	1.167	0.002	2.090	0.003	
09/08 D	Fri	C	1.166	0.001	2.091	0.001	
		F	1.170	0.001	2.089	0.002	
09/08 N		C	1.171	0.001	2.087	0.001	
		F	1.170	0.002	2.089	0.002	
10/08 M	Sat	C	1.169	0.002	2.088	0.003	
		F	1.172	0.002	2.084	0.004	
10/08 N		C	1.191	0.003	2.068	0.003	
		F	-	-	-	-	
11/08 M	Sun	C	1.171	0.002	2.087	0.005	
		F	1.167	0.002	2.091	0.003	
11/08 N		C	1.238	0.001	1.949	0.002	
		F	1.268	0.001	1.891	0.001	
12/08 M	Mon	C	1.174	0.001	2.080	0.001	
		F	1.170	0.001	2.081	0.002	
12/08 N		C	1.173	0.001	2.085	0.002	
		F	1.173	0.008	2.087	0.013	
13/08 M	Tue	C	1.165	0.001	2.088	0.002	
		F	1.165	0.001	2.087	0.001	
13/08 N		C	1.173	0.001	2.069	0.001	
		F	1.173	0.001	2.073	0.001	
14/08 M	Wed	C	1.169	0.005	2.089	0.004	
		F	1.153	0.010	2.107	0.010	
14/08 N		C	1.166	0.026	2.094	0.015	
		F	1.159	0.003	2.102	0.002	
15/08 M	Thu	C	1.167	0.005	2.091	0.006	
		F	1.149	0.007	2.109	0.008	
16/08 M	Fri	C	1.226	0.001	1.970	0.001	
		F	1.258	0.001	1.907	0.001	
16/08 N		C	1.279	0.002	1.874	0.002	
		F	1.309	0.002	1.821	0.003	
17/08 M	Sat	C	1.245	0.002	1.942	0.002	
		F	1.312	0.002	1.817	0.002	
17/08 N		C	1.195	0.002	2.028	0.002	
		F	1.226	0.001	1.969	0.001	
18/08 M	Sun	C	1.184	0.002	2.061	0.002	
		F	1.208	0.002	2.006	0.002	
18/08 N		C	1.187	0.003	2.049	0.007	
		F	1.201	0.002	2.018	0.004	
Average			1.186		2.053	8.26	
1 σ			0.029		0.056	8.36	
Minimum			1.149		1.817	0.10	
Maximum			1.312		2.128	47.18	



**Figure 3** - (A)  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  vs Zn concentrations for coarse and fine particles and for (B) daytime and nighttime periods. (C) The  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values and Zn concentrations temporal variability during 15 days under cold front events.

The Zn isotopic fractionation ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn} = 1.5\text{\textperthousand}$ , n=62) observed in PM samples in this study is higher than those reported in prior studies for urban aerosol from Barcelona ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn} = 0.4\text{\textperthousand}$ , n=20), London ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn} = 0.3\text{\textperthousand}$ , n=12), Paris ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn} = 0.3\text{\textperthousand}$ , n=3) and São Paulo ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn} = 1.0\text{\textperthousand}$ , n=14) (Ochoa et al., 2016; Gioia et al., 2008; Cloquet et al., 2006). This difference can be related with the large number of samples analyzed here in comparison with the previous studies and different sources and its isotopic signatures in these regions. Therefore, the large fractionation observed here suggests a complex source apportionment. Our temporal resolution sampling (12 h) allows to account daily seasonality of the main sources in the urban atmosphere, which may not be identified in the long-term temporal resolution used in passive sampling.

**Table 3** - Concentrations and isotopic compositions of Zn and Cu in coarse and fine aerosol from São Paulo City.

Date	Weekday	Size <sup>a</sup>	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IJMC}} (\text{\textperthousand})$	2s	[Zn] (ng m <sup>-3</sup> )	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}} (\text{\textperthousand})$	2s	[Cu] (ng m <sup>-3</sup> )	
03/08 D	Sat	C	-0.15	0.10	41.6	-	-	-	
		F	-0.18	0.07	38.5	-	-	-	
03/08 N	Sun	C	-0.11	0.10	18.7	-	-	-	
		F	-0.19	0.07	31.3	-	-	-	
04/08 D	Mon	C	0.06	-	12.8	-	-	-	
		F	0.00	-	17.8	-	-	-	
04/08 N	Tue	C	-0.44	0.14	24.4	-	-	-	
		F	-0.44	0.05	16.0	-	-	-	
05/08 D	Wed	C	-0.81	0.03	48.5	0.44	0.05	11.8	
		F	-0.71	0.06	38.7	0.38	-	11.0	
05/08 N	Thu	C	-0.95	0.02	126.3	0.47	0.03	10.5	
		F	-0.80	0.04	118.9	0.60	0.02	8.4	
06/08 D	Fri	C	-0.93	0.07	45.9	-	-	-	
		F	-0.87	0.03	65.0	-	-	-	
06/08 N	Sat	C	-1.36	0.01	121.7	-	-	-	
		F	-1.10	0.04	62.9	-	-	-	
07/08 D	Sun	C	-0.48	0.14	69.6	-	-	-	
		F	-0.61	0.02	57.8	-	-	-	
07/08 N	Mon	C	-0.67	0.09	69.0	-	-	-	
		F	-0.56	0.04	34.0	-	-	-	
08/08 D	Tue	C	0.02	0.03	13.1	0.26	0.14	12.7	
		F	0.05	0.08	24.7	0.53	0.10	10.8	
08/08 N	Wed	C	0.18	0.05	97.4	0.15	0.04	50.8	
		F	0.05	0.10	30.0	0.12	0.13	42.3	
09/08 D	Thu	C	-0.30	0.07	97.0	-	-	-	
		F	-0.43	0.04	61.4	-	-	-	
09/08 N	Fri	C	-0.35	0.03	142.7	-	-	-	
		F	-0.48	0.05	39.6	-	-	-	
10/08 M	Sat	C	-0.28	0.06	20.9	-	-	-	
		F	-0.37	0.02	40.5	-	-	-	
10/08 N	Sun	C	0.10	0.03	10.9	-	-	-	
		F	0.02	0.10	4.4	-	-	-	
11/08 M	Mon	C	-0.55	0.06	5.2	-	-	-	
		F	-0.52	0.17	6.9	-	-	-	
11/08 N	Tue	C	-1.08	0.02	36.2	-	-	-	
		F	-1.02	0.05	17.5	-	-	-	
12/08 M	Wed	C	-0.68	0.08	38.0	-	-	-	
		F	-0.75	0.01	30.6	-	-	-	
12/08 N	Thu	C	-0.73	0.02	33.4	-	-	-	
		F	-0.23	0.06	12.7	-	-	-	
13/08 M	Fri	C	-0.76	-	22.4	-	-	-	
		F	-0.66	-	36.4	-	-	-	
13/08 N	Sat	C	-0.69	0.04	43.5	-	-	-	
		F	-0.47	0.06	41.5	-	-	-	
14/08 M	Sun	C	-0.29	0.13	0.8	-	-	-	
		F	-0.47	-	-	-	-	-	
14/08 N	Mon	C	0.43	-	-	-	-	-	
		F	0.16	0.02	1.2	-	-	-	
15/08 M	Tue	C	-0.33	-	-	-	-	-	
		F	-0.25	0.06	-	-	-	-	
16/08 M	Wed	C	-0.41	0.08	29.3	-	-	-	
		F	-0.43	0.04	26.5	-	-	-	
16/08 N	Thu	C	-0.75	0.20	22.0	-	-	-	
		F	-0.42	0.05	13.5	-	-	-	
17/08 M	Fri	C	-0.66	0.01	18.0	-	-	-	
		F	-0.83	0.02	23.9	-	-	-	
17/08 N	Sat	C	-0.86	0.04	39.4	-	-	-	
		F	-0.92	0.05	34.4	-	-	-	
18/08 M	Sun	C	-0.78	0.05	40.9	-	-	-	
		F	-0.89	0.02	41.0	-	-	-	
18/08 N	Mon	C	-0.79	0.05	40.9	-	-	-	
		F	-0.48	0.03	30.5	-	-	-	
<b>Average</b>		<b>-0.49</b>	-	<b>40.2</b>	<b>0.37</b>	-	<b>19.8</b>		
<b>1 σ</b>		<b>0.37</b>	-	<b>31.5</b>	<b>0.18</b>	-	<b>16.7</b>		
<b>Minimum</b>		<b>-1.36</b>	-	<b>0.8</b>	<b>0.12</b>	-	<b>8.4</b>		
<b>Maximum</b>		<b>0.43</b>	-	<b>142.7</b>	<b>0.60</b>	-	<b>50.8</b>		

a - Size of aerosol collected: C - Coarse (10-2.5 μm) and F - Fine (< 2.5 μm)

- Not Analysed

The Cu isotopic compositions ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ ) ranged from 0.12 to 0.60‰ and concentrations varied from 8.4 to 50.8 ng m<sup>-3</sup> (Table 1 and 3). The higher concentrations were associated with lower  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  values. To evaluate Cu isotopic fractionation ( $\Delta\delta^{65}\text{Cu} = 0.5\text{\textperthousand}$ ), seven aerosol samples from São Paulo City were analyzed and compared to some pollutant sources further discussed in next section. The Cu isotopic fractionation achieved in PM from São Paulo is similar with those observed in Barcelona ( $\Delta\delta^{65}\text{Cu} = 0.3\text{\textperthousand}$ , n=20) and Londres ( $\Delta\delta^{65}\text{Cu} = 0.46\text{\textperthousand}$ , n=12) (Ochoa et al., 2016).

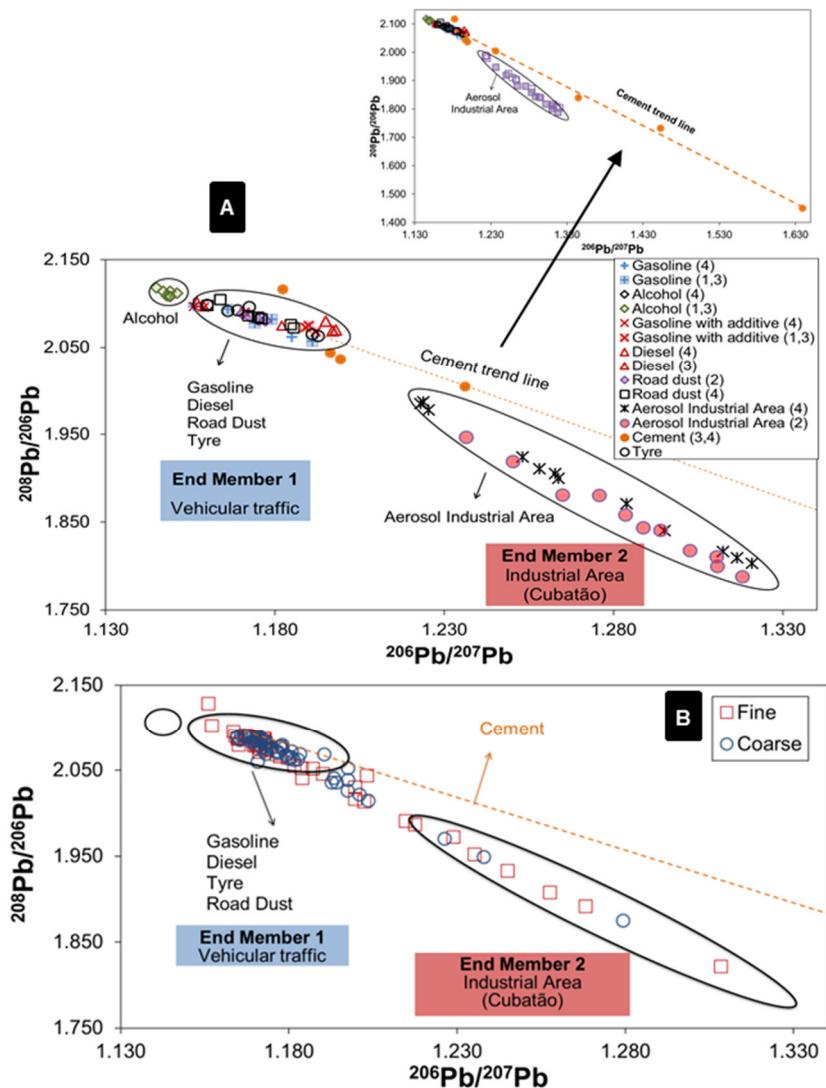
### 3.2 Multi-isotopic fingerprint of urban sources

To identify and discriminate the pollutant sources that contribute to the Pb, Cu and Zn isotopic compositions observed in the São Paulo City aerosol, isotopic fingerprints of these sources, such as fuels, road dust, tyre, cement and PM from road tunnel were determined (Table 4). In addition, aerosol samples from Cubatão City, were analyzed to account for contributions from this major industrial area around MASP. Also, isotopic data of other sources reported in literature to some sources were used.

Pb isotopic compositions of tyre, gasohol (gasoline with 25% ethanol), diesel, road dust and PM from road tunnel samples presented similar  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ratios interval, ranging from 1.15 to 1.19 and 2.06 to 2.10, respectively (Table 4). In addition, hydrated ethanol show  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1.107 \pm 0.037$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2.153 \pm 0.040$  ratios slightly different from this interval (Fig. 4a). Considering Pb isotopic composition interval determined in those samples related to vehicular traffic, we assume isotopic fingerprint of this source in São Paulo City comprised between 1.11 to 1.19 for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios, and 2.06 to 2.15 for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  isotopic composition. In contrast, Pb isotopic signatures of PM from industrial area (Cubatão City) are very radiogenic, showing  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  between 1.22 and 1.32, and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  ranging from 1.80 and 1.99. This interval is distinguishable from that defined for vehicular traffic (Fig. 4a).

Interestingly, Pb isotopic signatures of vehicular traffic and Cubatão industrial area are reproducible in relation to those compositions reported to previous studies carried out in the São Paulo City (Fig. 4b) (Gioia et al., 2016; Babinski et al., 2003). This comparison demonstrates temporal reproducibility of these signatures, considering that those studies were performed during 2000 and 2005. On the other hand, different kinds of cement demonstrated a large range on the  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (1.182 to 1.640) and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  (1.449 to

2.116) ratios, which defined a trend line (Fig. 4a). However, this trend does not define an isotopic composition field, as vehicular traffic and Cubatão industrial area, which introduce restrictions of these Pb isotopic signatures to evaluate the contributions of this source to the PM samples.



**Figure 4 - A)** Three-isotope plot ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) of main urban pollutant sources. Figure on the top shows cement trend line. **B)** Contributions of vehicular traffic (end-member 1) and industrial area 1 (end-member 2) to the isotopic composition of coarse and fine particles of aerosol from MASP. Fields of the end-members and alcohol isotopic signatures were defined in A and plotted in B to compare with PM samples from São Paulo City (1 - Aily, 2001; 2 – Gioia et al., 2016; 3 - Gioia et al., 2005; 4 – This study).

**Table 4 - Concentrations and isotopic compositions of Pb, Cu and Zn in urban sources and aerosol from road tunnel and industrial area (Cubatão).**

Sample	id	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2s	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	2s	[Pb] (ppm)	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{NIST}}$ (‰)	2s	[Zn] (ppm)	$\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ (‰)	2s	[Cu] (ppm)	Details
Tyres	PN1	1.1725	0.002	2.096	0.003	1	0.15	-	3668	-	-	18	light-duty (brand A)
	PN2	1.1662	0.0013	2.091	0.003	2	0.22	-	7985	-	-	18	truck (brand B)
	PN3	1.1690	0.0022	2.092	0.002	-	0.16	0.01	-	-	-	-	light-duty (brand C)
	PN4	1.1599	0.0013	2.098	0.003	-	0.22	0.00	2573	-	-	-	motorcycle (brand D)
	PN5	1.1928	0.0016	2.063	0.002	-	0.13	0.05	3798	-	-	-	truck (brand B)
	PN6	1.1911	0.003	2.065	0.002	-	0.12	0.06	3898	-	-	-	truck (brand A)
<b>Average</b>		<b>1.1752</b>	-	<b>2.0843</b>	-	<b>1.5</b>	<b>0.17</b>	-	<b>4384.3</b>	-	-	<b>18.0</b>	-
<b>1σ</b>		<b>0.012</b>	-	<b>0.014</b>	-	<b>0.7</b>	<b>0.04</b>	-	<b>2082</b>	-	-	<b>0.00</b>	-
Cement	CP 1	1.453	0.003	1.732	0.004	0.85	0.00	0.08	18	0.10	0.01	3	cement Portland 1
	CP 2.1	1.640	0.002	1.449	0.004	-	0.09	0.01	-	0.44	0.07	-	cement Portland 2
	CP 2.2	1.222	0.001	1.959	0.001	-	0.31	0.03	-	-	-	-	cement Portland 2
	CP 2.3	1.433	0.002	1.691	0.002	-	0.15	0.03	-	-	-	-	cement Portland 2
	CP 2.4	1.222	0.002	2.006	0.002	-	0.21	0.02	-	-	-	-	cement Portland 2
	CP 3	1.345	0.001	1.839	0.002	0.66	0.30	0.07	13	0.30	0.03	1	cement Portland 3
	CP 4.1	1.192	0.002	2.116	0.001	-	0.21	0.05	-	0.23	-	-	cement Portland 4
	CP 4.2	1.329	0.002	2.056	0.003	-	0.19	0.01	-	-	-	-	cement Portland 4
	CP 4.3	1.182	0.001	2.058	0.002	-	0.29	-	-	-	-	-	cement Portland 4
<b>CB</b>		-	-	-	-	-	0.29	0.01	-	0.19	0.10	-	cement blank
<b>Average</b>		<b>1.335</b>	-	<b>1.878</b>	-	<b>0.755</b>	<b>0.20</b>	-	<b>16</b>	<b>0.27</b>	-	<b>2</b>	-
<b>1σ</b>		<b>0.151</b>	-	<b>0.225</b>	-	<b>0.134</b>	<b>0.10</b>	-	<b>4</b>	<b>0.14</b>	-	<b>1</b>	-
Road dust	RD 1	1.172	0.001	2.086	0.002	-	0.11	0.02	-	-	-	-	Road Tunnel Imigrantes (< 63µm) 2013
	RD 2	1.164	0.001	2.104	0.001	15	0.13	0.01	370	0.09	0.05	294	Road Tunnel Imigrantes (total) 2013
	RD 3	1.175	0.001	2.084	0.003	-	0.08	-	-	0.08	0.06	-	Road Marginal Pinheiros (< 63µm) 2012
	RD 4	1.160	0.001	2.098	0.002	43	0.14	0.08	532	0.25	0.01	146	Road Marginal Pinheiros (total) 2012
	RD 5	1.176	0.002	2.083	0.003	-	0.11	-	236	0.08	0.13	74	Road Marginal Pinheiros (< 63µm) 2013
	RD 6	1.186	0.001	2.072	0.001	18	0.13	0.07	254	0.19	0.05	166	Escola Politécnica avenue (< 63µm) 2013
	RD 7	1.185	0.001	2.076	0.001	72	0.17	0.11	292	-	-	76	Jaguaré avenue (< 63µm) 2013
<b>Average</b>		<b>1.065</b>	-	<b>1.829</b>	-	<b>15</b>	<b>0.14</b>	-	<b>235</b>	<b>0.16</b>	-	<b>114</b>	-
<b>1σ</b>		<b>0.400</b>	-	<b>0.697</b>	-	<b>20</b>	<b>0.07</b>	-	<b>228</b>	<b>0.08</b>	-	<b>122</b>	-
Road Tunnel particulate material	TMP 1	1.173	0.002	2.082	0.002	9 <sup>a</sup>	-0.17	0.03	504 <sup>a</sup>	0.59	0.01	43 <sup>a</sup>	Road Tunnel (PM <sub>10</sub> )
	TMP 2	1.170	0.002	2.081	0.002	6 <sup>a</sup>	-0.19	0.04	421 <sup>a</sup>	0.46	0.14	22 <sup>a</sup>	Road Tunnel (PM <sub>10</sub> )
	TMP 3	1.168	0.002	2.084	0.002	-	-0.10	-	-	0.15	0.03	-	Road Tunnel (PM <sub>10</sub> )
	TMP 4	1.175	0.002	2.068	0.002	-	-0.23	0.02	-	0.48	0.00	-	Road Tunnel (PM <sub>10</sub> )
	TMP 5	1.162	0.002	2.094	0.002	14 <sup>a</sup>	-0.06	0.00	455 <sup>a</sup>	0.56	0.01	31 <sup>a</sup>	Road Tunnel (PM <sub>10</sub> )
	TMP 6	1.175	0.001	2.072	0.001	4 <sup>a</sup>	-0.07	0.02	368 <sup>a</sup>	0.48	0.10	14 <sup>a</sup>	Road Tunnel (PM <sub>10</sub> )
<b>Average</b>		<b>1.171</b>	-	<b>2.080</b>	-	<b>8.3<sup>a</sup></b>	<b>-0.14</b>	-	<b>437<sup>a</sup></b>	<b>0.45</b>	-	<b>28<sup>a</sup></b>	-
<b>1σ</b>		<b>0.005</b>	-	<b>0.009</b>	-	<b>4.3</b>	<b>0.07</b>	-	<b>57</b>	<b>0.16</b>	-	<b>12</b>	-
Gasoline	A1	1.156	0.013	2.097	0.011	0.5 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand A - sampled 07/12/2013
	A2	1.185	0.013	2.069	0.019	1.0 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand A - sampled 10/26/2013
	B	1.156	0.016	2.100	0.012	0.4 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand B - sampled 07/12/2013
	Additive gasoline	A	1.155	0.008	2.096	0.006	0.6 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	Brand A - sampled 07/12/2013
<b>Average</b>		<b>1.162</b>	-	<b>2.092</b>	-	<b>0.54<sup>b</sup></b>	-	-	-	-	-	-	Brand B - sampled 07/12/2013
<b>1σ</b>		<b>0.013</b>	-	<b>0.013</b>	-	<b>0.30</b>	-	-	-	-	-	-	-
Alcohol	A1	1.112	0.019	2.146	0.018	0.1 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand A - sampled 07/12/2013
	A2	1.059	0.013	2.205	0.020	0.7 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand A - sampled 07/12/2014
	B	1.149	0.016	2.108	0.016	0.1 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand B - sampled 07/12/2013
	Average	<b>1.107</b>	-	<b>2.153</b>	-	<b>0.3<sup>b</sup></b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>1σ</b>		<b>0.037</b>	-	<b>0.040</b>	-	<b>0.34</b>	-	-	-	-	-	-	-
Diesel	A1	1.157	0.007	2.102	0.015	2.0 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand A - sampled 07/12/2014
	A2	1.159	0.003	2.097	0.003	4.0 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand A - sampled 07/12/2015
	B1	1.182	0.008	2.075	0.016	1.0 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand B - sampled 07/12/2013
	B2	1.131	0.008	2.130	0.008	2.0 <sup>b</sup>	-	-	-	-	-	-	Brand B - sampled 07/12/2014
<b>Average</b>		<b>1.157</b>	-	<b>2.101</b>	-	<b>2.25<sup>b</sup></b>	-	-	-	-	-	-	-
<b>1σ</b>		<b>0.021</b>	-	<b>0.023</b>	-	<b>1.26</b>	-	-	-	-	-	-	-
Aerosol Industrial area (Cubatão)	81F	1.312	0.002	1.816	0.002	10.2 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Collected at daytime in 07/27/13
	82 C	1.224	0.004	1.987	0.005	0.6 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Collected at nighttime in 07/27/13
	82 F	1.264	0.004	1.900	0.004	2.3 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Collected at daytime in 07/28/13
	83 C	1.223	0.002	1.985	0.003	2.4 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Collected at nighttime in 07/28/13
	83 F	1.263	0.002	1.905	0.003	9.6 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Collected at daytime in 08/03/13
	84 C	1.198	0.003	2.050	0.004	1.8 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Collected at nighttime in 08/03/13
	84 F	1.225	0.004	1.978	0.003	3.3 <sup>a</sup>	-	-	-	-	-	-	Collected at daytime in 08/04/13
	89 C	1.178	0.003	2.074	0.003	32.1 <sup>a</sup>	-0.59	0.09	370	-	-	-	Collected at nighttime in 08/04/13
	89 F	1.176	0.004	2.072	0.005	11.6 <sup>a</sup>	-0.57	0.04	103 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at daytime in 08/05/13
	119 C	1.284	0.002	1.871	0.002	28.0 <sup>a</sup>	-0.06	0.07	182 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at nighttime in 08/05/13
	119 F	1.321	0.003	1.803	0.003	12.8 <sup>a</sup>	-0.40	0.02	40 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at daytime in 08/05/13
	122C	1.190	0.005	2.047	0.004	1.2 <sup>a</sup>	-0.27	-	14 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at nighttime in 08/05/13
	122F	1.289	0.002	3.469	0.009	0.8 <sup>a</sup>	-0.39	-	61 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at daytime in 08/13/13
	158C	1.258	0.002	1.911	0.002	31.7 <sup>a</sup>	-0.35	0.00	205 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at nighttime in 08/20/13
	158F	1.295	0.001	1.840	0.001	-	-0.27	0.01	99 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at daytime in 08/13/13
	123C	1.253	0.002	1.924	0.002	9.0 <sup>a</sup>	-0.20	0.11	88 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at nighttime in 08/20/13
	123F	1.316	0.002	1.809	0.002	30.9 <sup>a</sup>	-0.16	0.04	58 <sup>a</sup>	-	-	-	Collected at daytime in 08/20/13
<b>Average</b>		<b>1.281</b>	-	<b>1.871</b>	-	<b>15<sup>a</sup></b>	<b>-0.24</b>	-	<b>113<sup>a</sup></b>	-	-	-	-
<b>1σ</b>		<b>0.030</b>	-	<b>0.055</b>	-	<b>13</b>	<b>0.08</b>	-	<b>64</b>	-	-	-	-

a - Concentrations are in ng m<sup>-3</sup>

b - Concentrations are in ng mL<sup>-1</sup>

- Not analysed

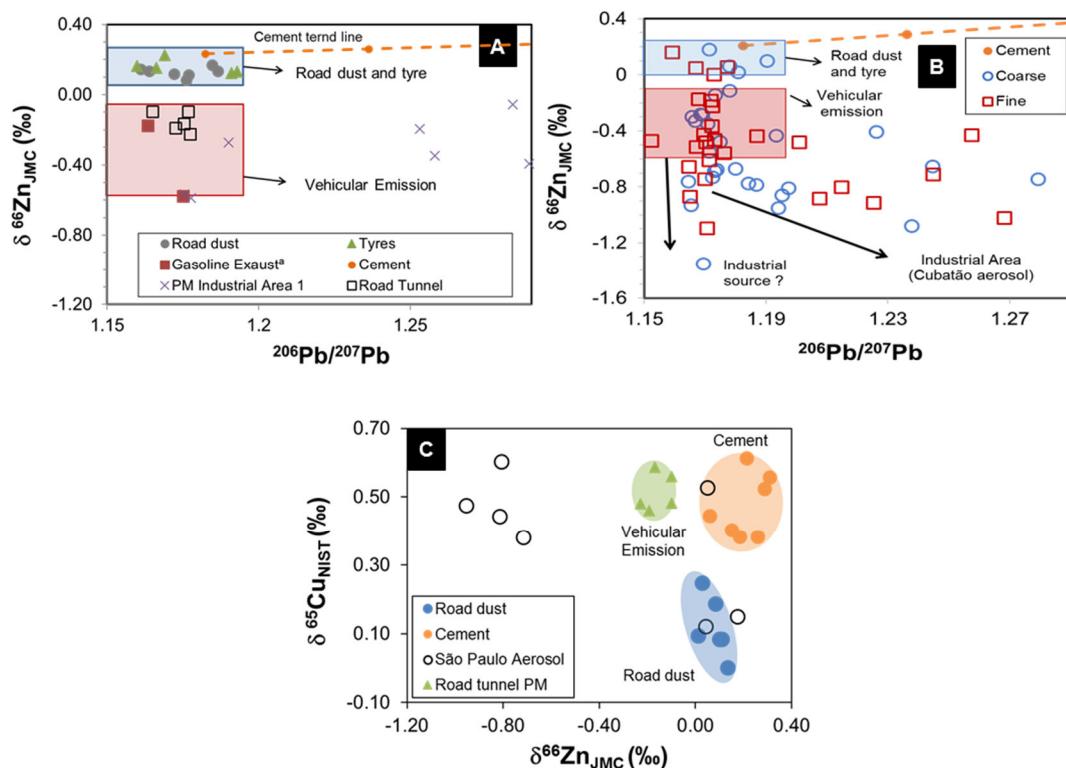
The Pb isotopic compositions in fine and coarse fractions of PM from São Paulo City fall in those fields defined by the pollutant sources and suggest that they are mainly associated to the vehicular traffic signature compared to the industrial area (Fig. 4b). This observation is supported by high traffic density in main roads during daytime (i.e. 15000 vehicles day<sup>-1</sup> in Marginal Tietê) and is in line with earlier studies, which concluded that vehicular traffic is the main pollutant source to the PM from MASP (Gioia et al., 2010, 2016; Andrade et al., 2012; Sanchez-Ccoyllo et al., 2008). However, some samples have more radiogenic compositions, mainly in the fine fraction, whose are associated to the industrial area, suggesting long-range transport (Fig. 4b). Gioia et al.(2016) have correlated those more radiogenic compositions with winds coming from Cubatão.

Figure 5a shows  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  four-isotope plot for the main urban sources, such as road dust, tyre, cement, gasoline exhaust and PM collected in road tunnel and at the industrial area. The  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values ranged from 0.00 to +0.31‰ for tyre and road dust and were grouped in a well-defined field. On the other hand,  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values for PM<sub>10</sub> from road tunnel ranged from -0.06 to -0.23‰ (n=6), showing similar values compared with those obtained to gasoline exhaust ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} \approx -0.18$  to -0.58‰) by Gioia et al.(2008). Considering these similarity, we adopted  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  ranging from -0.58 to -0.06‰ as vehicular emission isotopic signature, which define another field (Fig. 5a). This isotopic signature, enriched in light Zn isotopes compared to the road dust and tires, suggest a possible fractionation during fuel combustion or even the original isotopic composition of fuel. Thus, fractionation process during fuel combustion in motor vehicles must be evaluated in future studies.

The Zn isotopic composition of aerosol from industrial area ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0.06$  to -0.57‰, n=10) can be correlated with the signatures of vehicular emission, although most samples of this area present more radiogenic Pb showing distinct signature from that of the vehicular emission (less radiogenic). In the industrial area, there is a highway about 500 m from the sampling site, which is an important source of vehicular emissions and could explain these signatures.

The  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios, determined in PM samples from São Paulo City, were plotted in Figure 5b. About 42% of all samples showed isotopic compositions similar with those field related to vehicular emission, whereas 13% have values

comparable with road dust isotopic signatures. The other samples (45%) showed lighter Zn isotopic composition ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0.60\text{\textperthousand}$ ). Those PM with lighter Zn isotopes and more radiogenic lead ratios ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ) are related to Cubatão industrial area (Fig. 5b). This finding is supported by recent studies that have demonstrated that industrial emissions related to pyrometallurgical and smelting activities are enriched in light isotopes of Zn (Sonke et al., 2008; Mattielli et al., 2009). On the other hand, PM with  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values  $< -0.6\text{\textperthousand}$  and less radiogenic Pb ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$ ), suggest isotopic signatures of a non-characterized source. Based on recent studies, this source can be related to the industrial emissions from other regions of MASP with metallurgical and metal smelting activities (Fig. 1). However, possible sources that contribute to this signature must be characterized in future works, including these industrial emissions and other relevant sources such as biomass, residues and wood burning. These sources occur inside and outside MASP and release significant amounts of particles to the atmosphere and remain poorly understood (Kumar et al., 2016).

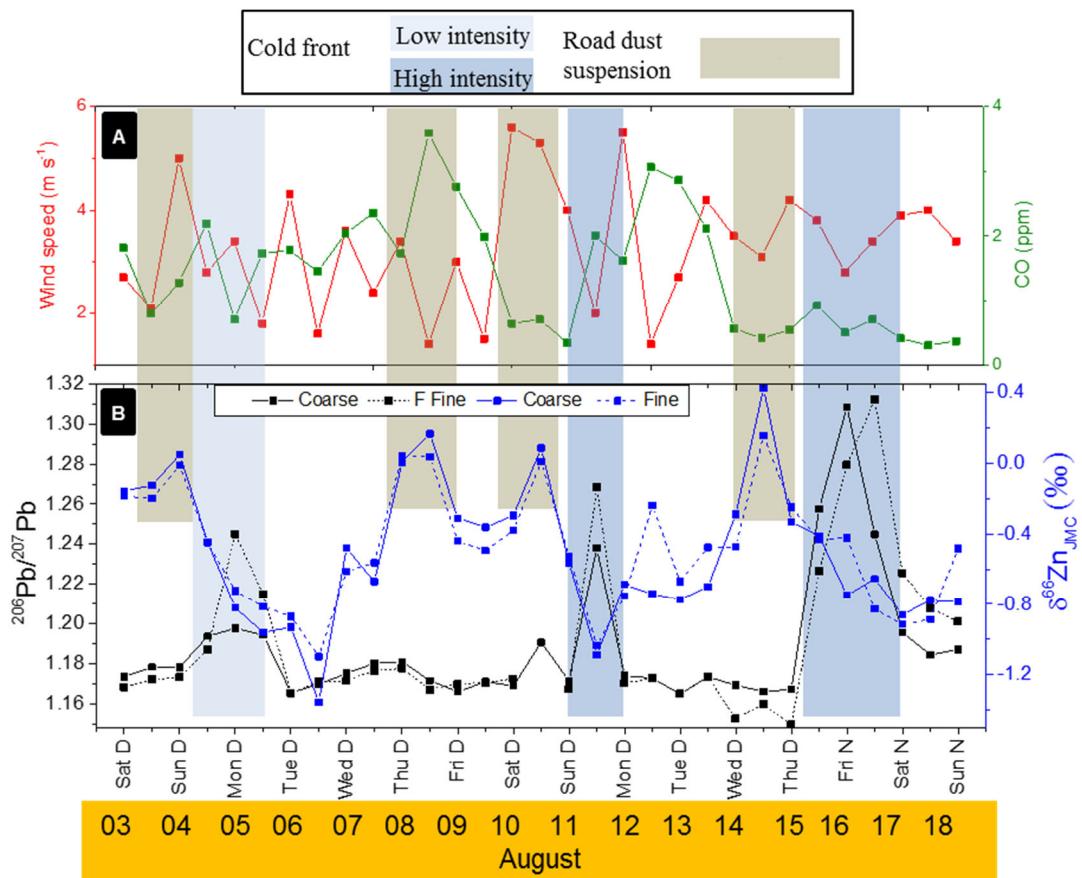


**Figure 5** - A) Four-isotope plot ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) of urban pollutant sources and aerosol from Cubatão industrial area. Two fields of vehicular emission (red) and road dust and tyres (blue) were defined based on their isotopic signatures. B)  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  for aerosol samples from São Paulo City. The fields defined in A were plotted to compare with aerosol data. C) Four-isotope plot ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST976}}$ ) for road dust, cement and road tunnel samples and correlations of these with aerosol samples from São Paulo City (a- Gioia et al., 2008).

Cu and Zn isotopic data determined in some pollutant sources and few PM samples from MASP are presented in figure 5c. Vehicular emissions (road tunnel), cement and road dust samples showed well-defined fields with distinct isotopic compositions. These main urban sources to the atmospheric PM were well discriminated by Cu and Zn isotopes, showing an improvement for the characterization of cement source in relation to road dust, which were not differentiated using the  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotope plot (Fig. 5a). Only two aerosol samples from São Paulo City have compositions associated with road dust and one with the cement source. However, most of the PM samples presented lower  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} (< -0.6\text{\textperthousand})$  and higher  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  values ( $> +0.30\text{\textperthousand}$ ) and are not associated with those source fields (Fig. 5c), suggesting that an unidentified source must be playing a very important role on the MASP atmosphere budget. These findings show that Cu and Zn isotopic systems can be a very useful tool to discriminate urban aerosol sources, even considering the low Cu isotopic fractionation.

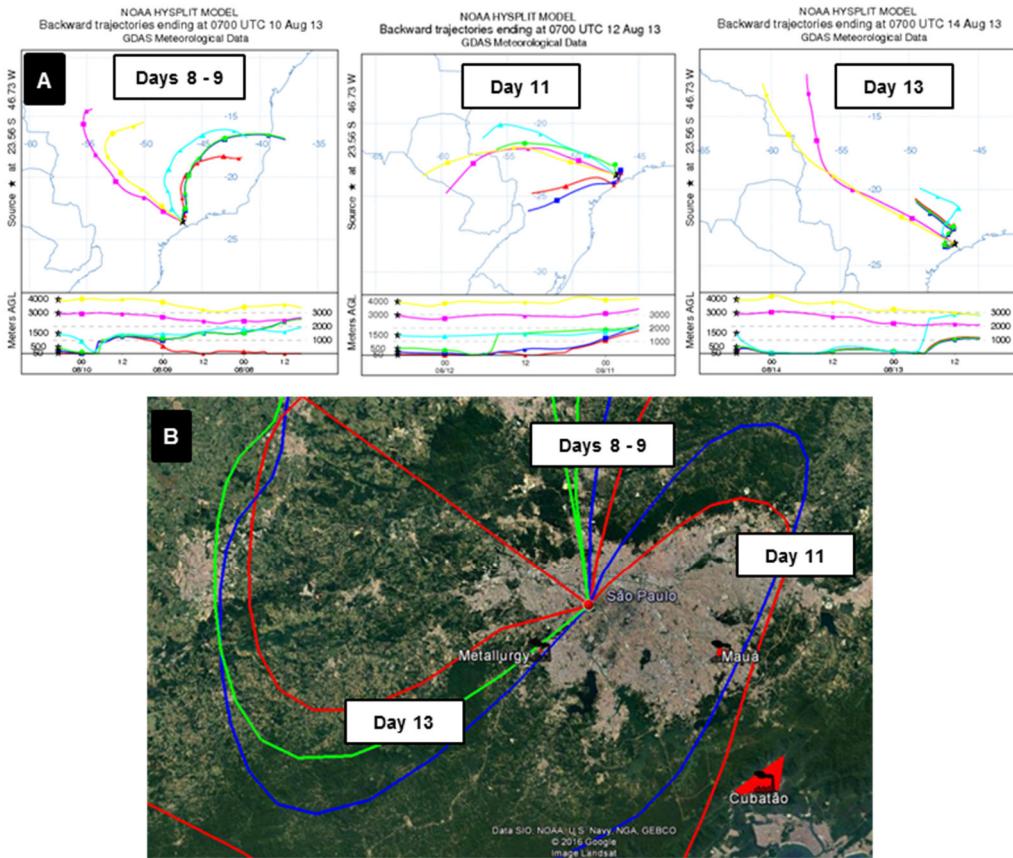
### 3.3 Isotopic compositions, meteorology and air mass trajectories

Air masses transport can explain some of the isotopic signatures which are not local but their participation was identified in the PM data. This was associated to air masses that can bring materials from distant sources. In addition, meteorological information is crucial to understand the pollution source variability. Figure 6 shows the relationship between Pb and Zn isotopic compositions (Fig. 6b) with meteorological parameters (cold front and wind speed) and CO vehicular trace-gas marker (Fig. 6a). In the MASP during 2013, light-duty vehicles accounted to 72% of CO emitted, whereas motorcycles and heavy-duty vehicles emitted 22% and 4%, respectively, being CO considered as a trace-gas of vehicular exhaust (CETESB, 2014). In the days 4, 10 and 14 higher  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values associated to road dust suspension were correlated with the high wind speeds, which occurred before the entrance of a cold front in São Paulo City. In the day 8 higher  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values were marked by intense vehicular traffic, indicated by high CO concentrations. On the other hand, during the days 5, 11, 16 and 17 more radiogenic Pb isotopic compositions ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ) and lower  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values observed in the PM from São Paulo are related to the cold fronts (Fig. 4.18b), which passed through Cubatão industrial area carrying aerosol to MASP (Fig. 7b). This assumption was confirmed by the radiogenic Pb isotopic compositions ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ) observed on those days, and which are characteristic from the Cubatão industrial area.



**Figure 6** - A) Wind speed and a vehicular traffic trace-gas (CO) variability. B)  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios and  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values for coarse and fine PM samples from São Paulo City. Higher  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  value associated with road dust (gray) were observed under high winds speed and CO concentrations, and lower  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values and more radiogenic  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios were associated with cold front periods (blue).

The air masses backward trajectories at low altitudes (<500 m) during the days 6, 12 and 13 moved from east and west respectively (Fig. 7b), passing through industries, such as Mauá industrial area and other with metal smelting activities, around São Paulo City (Fig. 1). Interestingly, lower  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values and less radiogenic Pb composition were observed in these days in PM samples from São Paulo City. However, these compositions were distinct from the Cubatão industrial area Pb isotopic signature, suggesting contributions from industrial emissions derived from other areas (Fig. 1). Data obtained for the days 8, 9 and 10 suggest influence of vehicular traffic mainly (Fig. 6b), corroborated by air masses from north (Fig. 7d), where there are two main roads, Marginal Pinheiros e Tietê, about 1 and 4 km, respectively, from the sampling site.



**Figure 7 - A)** Air masses backward trajectories at some altitudes for days: 8-9, 11 and 13, when the prevailing winds coming from the north, south-east and north-west respectively. **B)** Air masses arriving in the sampling site passing through Cubatão and Mauá industrial areas (south-east) and other metallurgical industries (west).

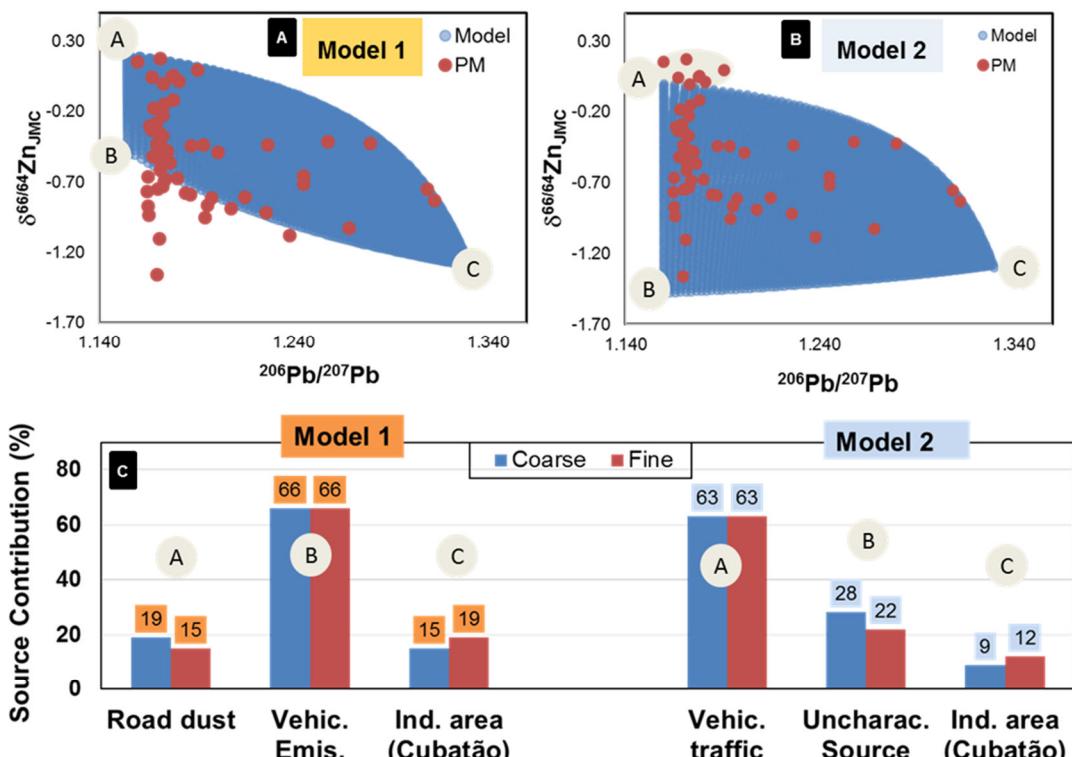
### 3.4 Pb and Zn isotope systems model and perspectives for pollutant sources screening in the atmosphere of megacities

A ternary mixing model based on Pb and Zn isotopes was performed to the main pollutant sources signatures in MASP to determine the contribution of each source. The equation 4 was calculated for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratio ( $R_{\text{Pb}}$ ) and  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values ( $\delta\text{Zn}$ ), considering the isotopic signatures ( $\mathbf{r}$ ) and concentrations ( $\mathbf{c}$ ) of Pb and Zn in each source ( $i$ ) and the sum of concentrations ( $\mathbf{c}_t$ ) for variable contributions ( $f$ ) of these sources (Albarède, 1996).

$$R_{\text{Pb}}, \delta\text{Zn} = \sum_{i=1}^f f_i \cdot \frac{c_i}{c_t} \cdot r_i \quad (4)$$

The equation 4 was solved for  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios and  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values, considering variable contributions ( $0 < f < 100\%$ ) of road dust (A), vehicular emission (B) and Cubatão industrial area (C) end-members. The results of model 1 (blue dots) is shown in a

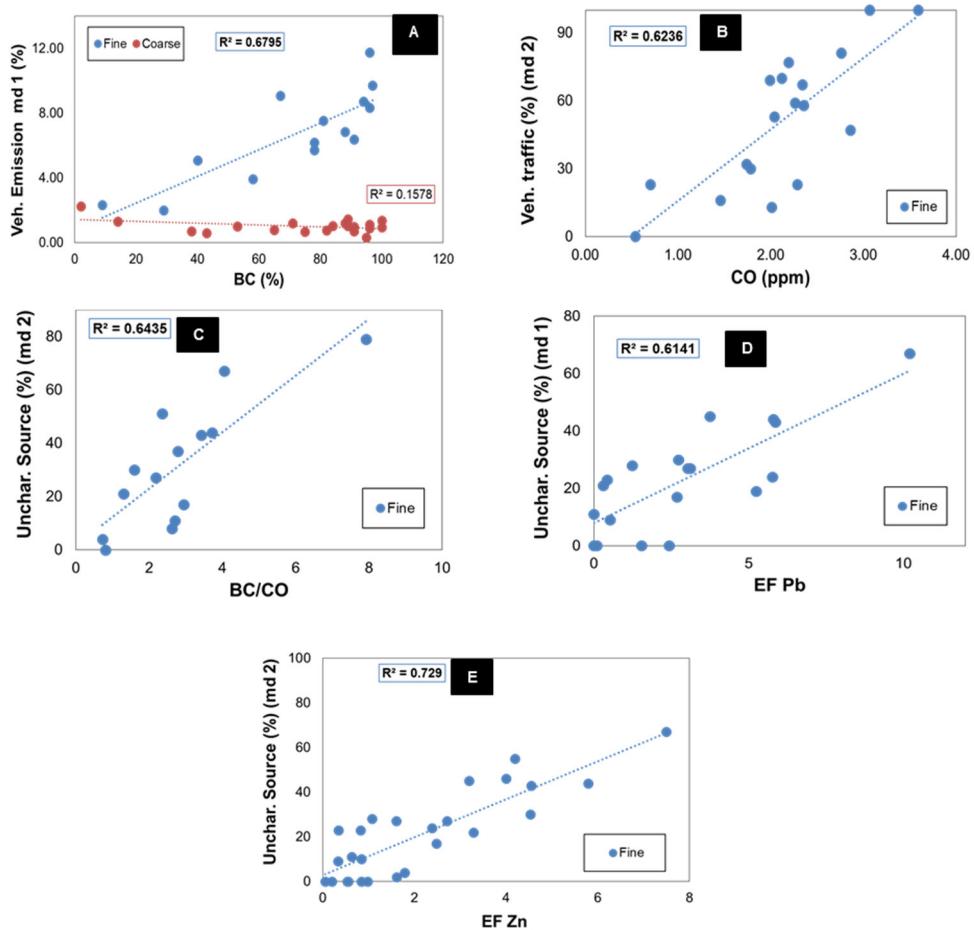
$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  vs  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  four isotope plot (Fig. 8a). Source contribution was estimated for each PM sample by comparison of modelled and measured  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  ratios and  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values. Based on average values, road dust contributed 19% for coarse and 15% for fine fractions, whereas vehicular emission represents 66% of Pb and Zn isotopic composition in coarse and fine fractions of PM samples respectively. Emissions from Cubatão industrial area accounted for 15% (coarse) and 19% (fine) of PM from São Paulo City.



Model Parameters									
Model 1	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	[Pb] ppm	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	[Zn] ppm	Model 2	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	[Pb] ppm	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ (‰)	[Zn] ppm
Fonte A	1.15	30	0.30	500	Fonte A	1.15	30	0.00	500
Fonte B	1.15	50	-0.50	70	Fonte B	1.15	100	-1.40	300
Fonte C	1.33	100	-1.20	300	Fonte C	1.33	100	-1.20	300

**Figure 8** - Ternary mixture model of Pb and Zn isotopic systems. (A) In model 1, Pb and Zn isotopic signatures and concentrations of road dust (a), vehicular emission (b) and Cubatão industrial area (c) end-members were used to account for contributions of these sources to PM from São Paulo City (red circles). (B) In model 2, vehicular traffic (vehicular emission + road dust) (a), uncharacterized source (b) and Cubatão industrial area (c) were used as end-member. In the case of uncharacterized source, Pb and Zn isotopic compositions and concentrations were estimated from PM from the São Paulo City and Cubatão industrial area. To fit aerosol samples in the modelled area some adjusts were performed in Pb and Zn concentrations and isotopic compositions of the sources. (C) Average results of source contributions for fine and coarse aerosol based on models 1 and 2.

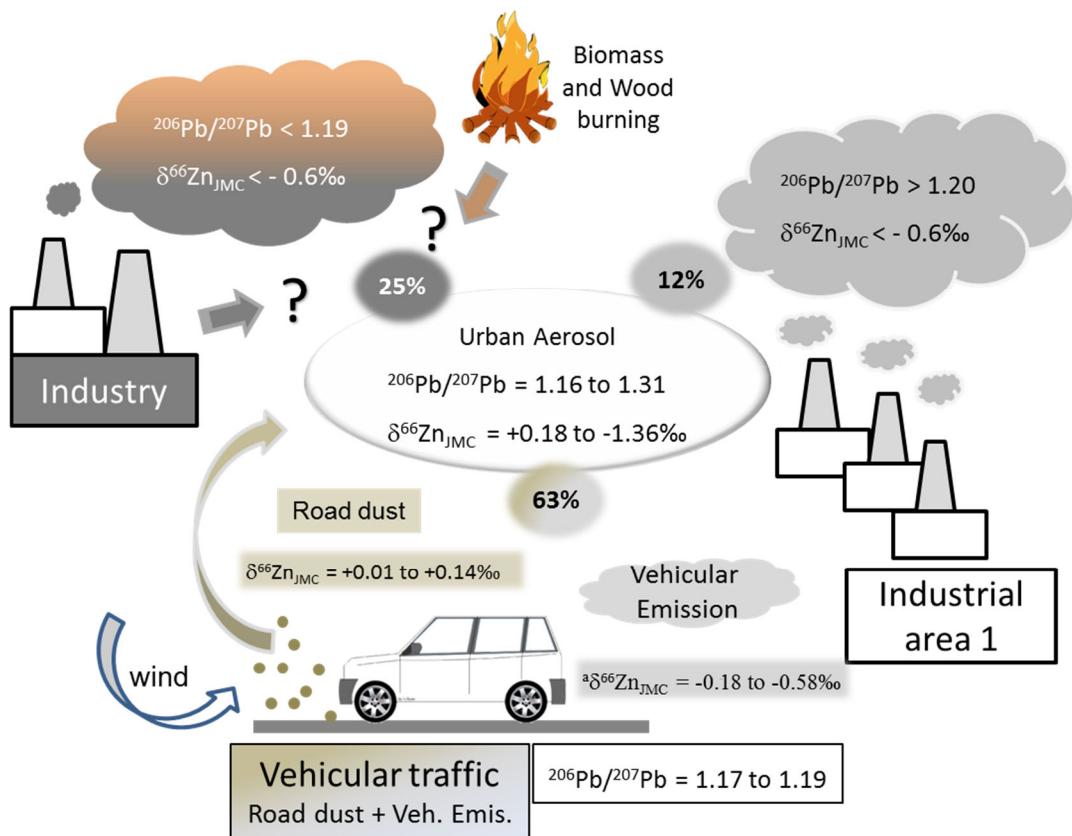
The model 2 was performed to account for the entire set of data, considering that 20% was not explained in model 1. In the second model, road dust and vehicular emissions sources were grouped in the end-member A, denoted as vehicular traffic (A) (Fig. 8b). The average values of the isotopic signatures of these sources were used to this end-member in the equation 4. Vehicular traffic explained 62% (coarse) and 65% (fine) of Pb and Zn isotopic compositions, whereas Cubatão industrial area (C), contributed to 15% (coarse) and 19% (fine). Those samples out of model, related to road dust, were accounted to the end-member A. To correlate the results of our model with trace-compounds, vehicular contributions in these two models were plotted against BC and CO concentrations (fig. 9a, b). The BC and CO are useful markers for vehicular traffic in urban areas and showed strong correlation with the results obtained for this source in the both models.



**Figure 9** - Comparison of the source apportionment results with trace-compounds and EF. (A) Vehicular emission (model 1) versus BC percentages. (B) Vehicular traffic (model 2) versus CO concentrations. (C) Uncharacterized source contributions versus BC/CO ratios and versus Pb (D) and Zn (E) EF's. Medium to good correlations of uncharacterized source with industrial (Pb, Zn) and biomass burning (BC/CO) markers suggest some contributions of these sources to this end-member isotopic signatures.

In the model 2, that uncharacterized source with less radiogenic Pb and higher Zn isotopic compositions was chose as end-member B. This end-member accounted to 28% (coarse) and 22% (fine) of Pb and Zn isotopic compositions in aerosol (Fig. 8c). Several studies carried out in MASP and other areas have associated Pb and Zn high concentrations in aerosol with industrial activities, and BC percentages with vehicular traffic and biomass burning contributions. In addition, biomass burning plumes were detected in São Paulo during winter of 2014, by Lidar analyses (Light detection and ranging), and associated with increase of BC percentages. (Souto-Oliveira et al., 2016; Taiwo et al., 2014; Calvo et al., 2013). To identify the days of biomass burning events, BC/CO ratios were calculated in order to discount BC provided from vehicular traffic. To evaluate correlation of this end-member B with marker compounds for industrial and biomass burning emission, contributions percentages were plotted against Pb and Zn EF and BC/CO ratio, respectively, and a strong correlation was observed (Fig. 9c to e). Therefore, this comparison suggests an association of these sources with the isotopic signatures of the end-member B. These results are supported by those studies that showed industrial emissions from metal smelting activities enriched by light Zn isotopes (Sonke et al., 2008; Mattielli et al., 2009). In addition, two recent works showed that emissions from combustion of coal and tyre-derived fuel in power generation plants are also enriched in light Zn isotopes (Borrok et al., 2010; Ochoa et al., 2015).

A predictive model is presented for pollutant sources discrimination and quantification in the atmosphere of São Paulo using results of ternary model 2 (Fig. 10). Vehicular traffic was characterized by isotopic signatures of road dust and vehicular emission, accounting for 63% of Pb and Zn isotopic composition in PM. Road dust suspension was related to high vehicular traffic and wind speed pattern, whereas vehicular emissions was associated with winds mainly from north. Vehicular traffic is the most important pollutant source to atmosphere not only in São Paulo but also in many megacities in the worldwide, considering the high density of vehicles in these areas. Emissions from Cubatão industrial area, which is the largest around MASP, contributed 12% to the PM from São Paulo City. The end-member B with less radiogenic Pb and light Zn isotopic compositions, which can be associated with industrial and biomass burning, accounted for 25% of Pb and Zn isotopic composition in PM.



**Figure 10** - Quantitative model for source apportionment based on Pb and Zn Multi-isotopic systems, of urban pollutant sources to atmospheric particulate matter from São Paulo City. Source contributions were calculated using a ternary mixture model using the Pb and Zn isotopic fingerprints and concentrations determined on road dust, road tunnel and PM from industrial area 1 (Cubatão). (a – Gioia et al., 2008).

#### 4 Conclusions

In this study, we evaluated Pb isotopic composition in 115 samples of PM from São Paulo City, of which 62 were determined  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  values also, and in 7 samples were analyzed the three isotopes (Pb, Cu and Zn) simultaneously. Our results demonstrate the higher Zn fractionation ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn} = 1.5\text{\textperthousand}$ ,  $n=62$ ) in PM compared with previous studies in other urban areas. In addition, variable isotopic compositions observed during daytime and nighttime periods were associated with specific source signatures, related to vehicular emissions, road dust, tyre, and aerosol from the major industrial area around MASP. This variability was accompanied by meteorological, high traffic and long range air mass transport. For the first time, identification and discrimination of these main pollutant sources was achieved by simultaneous use of Pb, Cu and Zn MIS fingerprints, determined in each source.

The contributions of vehicular emissions (66%), road dust (18%) and aerosol from Cubatão industrial area (17%) were accounted in model 1 by using a ternary mix model and isotopic signatures and concentrations of Pb and Zn of these sources. In the model 2, despite the vehicular traffic (63%) and industrial area (11%) contributions, a third end-member with less radiogenic Pb and lighter Zn isotopic signature, accounted for 25% of Pb and Zn isotopic compositions and was attributed to an uncharacterized source. The contributions of this end-member were related to industrial activities and biomass burning, by correlations with trace-compounds (Pb, Zn and BC/CO). Notwithstanding these evidences and support of recent studies that have reported metal smelting emissions enriched in lighter Zn isotopes, the characterization of Pb, Cu and Zn isotopic fingerprints of industrial activities as well as wood and biomass burning process is mandatory to future source apportionment studies in MASP using these isotopic systems. Our findings encourage the use of Pb, Cu and Zn MIS in future works to pollutant source discrimination and quantification in aerosol from urban areas in a global perspective. To this end, extensive studies of isotopic fingerprints in the main sources are required.

## References

- Albarède, F. Introduction to geochemical modeling; Cambridge University Press: Cambridge, U.K., 1996, 564 pages.
- Andrade, M.F.; De Miranda, R. M.; Fornaro, A.; Kerr, A.; Oyama, B.; De Andre, P. A.; Saldíva, P. Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual. Atmos. Health* **2012**, 5, 79–88, DOI 10.1007/s11869-010-0104-5.
- Andrade, M.F.; Orsini, C.; Maenhaut, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo City, Brazil, *Atmos. Environ.* **1994**, 28, 2307–2315, doi:10.1016/1352-2310(94)90484-7.
- Babinski, M.; Aily, C.; Ruiz, I.; Sato, K. Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo City, Brazil. *J. Phys. IV France* **2003**, 107, 87-90.
- Bermin, J.; Vance, D.; Archer, C.; Statham, P.J. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater. *Chem. Geol.* **2006**, 226 (3-4), 280–97.
- Bigalke, M.; Weyer, S.; Kobza, J.; Wilcke, W. Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, 74 (23), 6801–13. DOI 10.1016/j.gca.2010.08.044.

Bigalke, M.; Weyer, S.; Wilcke, W. Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podzolization. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2011**, *75*(11), 3119–34. DOI 10.1016/j.gca.2011.03.005.

Borrok, D.M.; Gierè, R.; Ren, M.; Landa, E.R. Zinc isotopic composition of particulate matter generated during. *Environ. Sci. Technol.* **2010**; *44*, 9219–9224.

Bouéres, L.C.S.; Orsini, C.M.Q. Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil, *Nucl. Instrum. Methods* **1981**, *181*, 417–424; doi: 10.1016/0029-554x(81)90643-1.

Calvo, A.I.; Alves, C.; Castro, A.; Pont, V.; Vicente, A.M.; Fraile, R. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmos. Res.* **2013**, *120*-*121*, 1–28. DOI 10.1016/j.atmosres.2012.09.021

Carignan, J.; Libourel, G.; Cloquet, C.; Le Forestier, L. Lead isotopic composition of fly ash and flue gas residues from municipal solid waste combustors in France: implications for atmospheric lead source tracing. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *1*, 39(7), 2018–24.

Castanho, D. A.; Artaxo, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmos. Environ.* **2001**, *35*, 4889–4902, doi:10.1016/s1352-2310(01)00357-0.

CETESB, Environmental Protection Agency of São Paulo Estate: Air quality report for the State of São Paulo 2015, available at: <http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/> (last access: 10 June 2016), 2015 (in Portuguese)

Chow, T.J.; Johnstone, M.S. Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California. *Science* **1965**, *147*, 502–503.

Cloquet, C.; Carignan, J.; Libourel, G. Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/Periurban area of northeastern France. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*(21), 6594–600.

Dewan, N.; Majestic, B.J.; Ketterer, M.E.; Miller-Schulze, J.P.; Shafer, M.M.; Schauer, J.J.; Solomon, P.A.; Artamonova, M.; Chen, B.B.; Imashev, S.A.; Carmichael, G.R. Stable isotopes of lead and strontium as tracers of sources of airborne particulate matter in Kyrgyzstan. *Atmos. Environ.* **2015**, *120*, 438–46. DOI 10.1016/j.atmosenv.2015.09.017.

Dong, S.; Weiss, D.J.; Strekopytov, S.; Kreissig, K.; Sun, Y.; Baker, A.R.; Formenti, P. Stable isotope ratio measurements of Cu and Zn in mineral dust (bulk and size fractions) from the Taklimakan Desert and the Sahel and in aerosols from the eastern tropical North Atlantic Ocean. *Talanta* **2013**, *114*, 103–9.

Ettler, V.; Mihaljevič, M.; Komárek, M. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, *378*, 311–7.

Fujii, T.; Moynier, F.; Blichert-Toft, J.; Albarède, F. Density functional theory estimation of isotope fractionation of Fe, Ni, Cu, and Zn among species relevant to geochemical and biological environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *140*, 553–76.

Gioia, S. M. C. L.; Babinski, M.; Weiss, D. J.; Kerr, A. A. F. S. Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution. *Atmos. Res.* **2010**, *98*, 478–485.

Gioia, S. M. C. L.; Babinski, M.; Weiss, D. J.; Spiro, B.; Kerr, A. A. F. S.; Veríssimo, T. G.; Ruiz, I.; Prates, J. C. M. An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline. *Atmos. Environ.* **2016**, *149*, 70–83.

Gioia, S.M.C.L.; Weiss, D.; Coles, B.; Arnold, T.; Babinski, M. Accurate and precise zinc isotope ratio measurements in urban aerosols. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9776–9780.

Grousset, F.; Quétel, C.H.; Thomas, B.; Buat-Ménard, P.; Donard, O.; Bucher, A. Transient Pb isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1605–8.

Guéguen, F.; Stille, P.; LahdGeagea, M.; Perrone, T.; Chabaux, F. Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring - part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing. *Chemosphere* **2012**, *86*(6), 641–7.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) website, Scientific basis, Fifth assessment; <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>.

John, S.; Genevievepark, J.; Zhang, Z.; Boyle, E. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc. *Chem. Geol.* **2007**, *245*(1-2), 61–9.

Komárek, M.; Ettler, V.; Chrastný, V.; Mihaljevic; M. Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ. Int.* **2008**, *34*(4), 562–77.

Mattielli, N.; Petit, J.C.J.; Deboudt, K.; Flament, P.; Perdrix, E.; Taillez, A.; Rimetz-Planchon, J.; Weis, D. Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*(6), 1265–1272.

Moynier, F.; Pichat, S.; Pons, M.L.; Fike, D.; Balter, V.; Albarède, F. Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants. *Chem. Geol.* **2009**, *267*(3-4), 125–30.

Ochoa, G. R.; Strekopytov, S., Amato, F.; Querol, X.; Reche, C.; Weiss, D.J. New insights from zinc and copper isotopic compositions of atmospheric particulate matter from two major European cities. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *49*, 12560–12567. DOI 10.1021/acs.est.6b00863.

Ochoa, G. R.; Weiss, D. Zinc Isotope Variability in Three Coal-Fired Power Plants: A Predictive Model for Determining Isotopic Fractionation during Combustion. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*(20), 12560–7. DOI 10.1021/acs.est.6b00863.

Reff, A.; Eberly, S.I.; Bhawe, P.V. Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods. *J. Air Waste Manag.* **2007**, *57*, 146–154.

Roy, D.; Singh, G.; Yadav, P. Identification and elucidation of anthropogenic source contribution in PM10 pollutant: Insight gain from dispersion and receptor models. *J. Environ. Sci. (China)* **2015**, *48*, 69–78. DOI 10.1016/j.jes.2015.11.037.

Sanchez-Ccoylo, O. R.; Andrade, M. F. The influence of meteorological conditions on the

behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil, Environ. Pollut. **2002**, 116, 257–263, DOI 10.1016/S0269-7491(01)00129-4.

Sánchez-Ccoyllo, O. R.; Ynoue, R.Y.; Martins, L.D.; Astolfo, R.; Miranda, R.M.; Freitas, E.D.; Borges, A.S.; Fornaro, A.; Freitas, H.; Moreira, A.; Andrade, M.F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil, Environmental Monit. Assess. **2008**, 149, 241–249, DOI 10.1007/s10661-008-0198-5.

Souto-Oliveira, C. E.; Andrade, M. D. F.; Kumar, P.; Lopes, F. J. D. S.; Babinski, M.; Landulfo, E. Effect of vehicular traffic, remote sources and new particle formation on the activation properties of cloud condensation nuclei in the megacity of São Paulo, Brazil. Atmos. Chem. Phys. **2016**, 16, 14635-14656; DOI 10.5194/acp-16-14635-2016.

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, Bull. Amer. Meteor. Soc. **2015**, 96, 2059-2077. DOI 10.1175/BAMS-D-14-00110.1.

Taiwo, A.M.; Harrison, R.M.; Shi, Z. A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. Atmos. Environ. **2014**, 97, 109–120; DOI 10.1016/j.atmosenv.2014.07.051.

Widory, D.; Liu, X.; Dong, S. Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM2.5) in Beijing. Atmos. Environ. **2010**, 44(30), 3679–87.

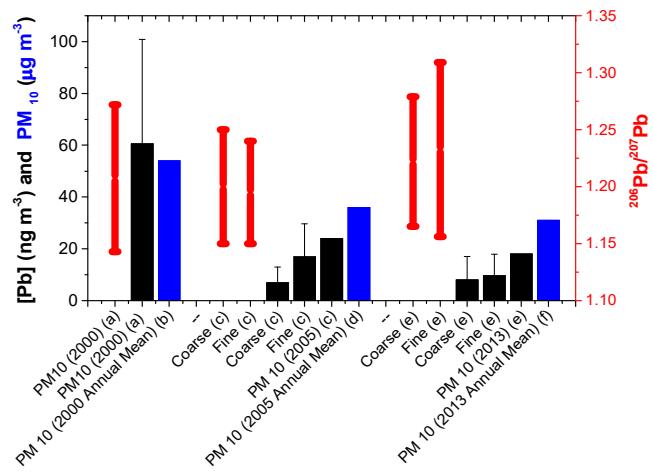
Wiederhold, J.G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry. Environ. Sci. Technol. **2015**, 49(5), 2606–2624.

World Health Organization (WHO) website;  
[http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/en/), 2016.

Yin, N.H.; Sivry, Y.; Benedetti, M.F.; Lens, P.N.L.; Van Hullebusch, E.D. Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review. Appl. Geochemistry **2015**, 64, 128–35. DOI 10.1016/j.apgeochem.2015.09.016.

Zhu, Z.; Sun, G.; Bi, X.; Li, Z.; Yu, G. Identification of trace metal pollution in urban dust from kindergartens using magnetic, geochemical and lead isotopic analyses. Atmos Environ. **2013**, 77, 9–15.

## Supplementary Information



**Figure S1** - Comparison of Pb isotopic compositions (in red) and concentrations (in black) of results obtained in the studies carried out in aerosol from São Paulo. Annual mean of aerosol concentrations (in blue) in inhalable fraction ( $\text{PM}_{10}$ ) were compared for years of each study, in order to correlate with Pb concentrations. Coarse and fine correspond to  $10\text{--}2.5 \mu\text{m}$  and  $<2.5 \mu\text{m}$  sizes. a – Babinski et al., 2003; b – CETESB, 2001; c – Gioia et al., 2016; d – CETESB, 2006; e – This study; f – CETESB, 2014.

### **4.3 Sazonalidade das assinaturas isotópicas de Pb e Zn no aerossol da atmosfera de São Paulo**

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das composições isotópicas e concentrações de Pb e Zn obtidos nas amostras de MP fino e grosso, coletados no verão de 2014 na cidade de São Paulo. Além disso, esses resultados serão comparados com aqueles determinados em amostras coletadas no inverno de 2013 e também com as assinaturas das principais fontes poluentes, discutidos na seção 4.2. O principal objetivo dessa comparação é verificar a sazonalidade das assinaturas isotópicas e fontes no aerossol da cidade de São Paulo no verão e inverno, que normalmente apresentam condições meteorológicas extremas.

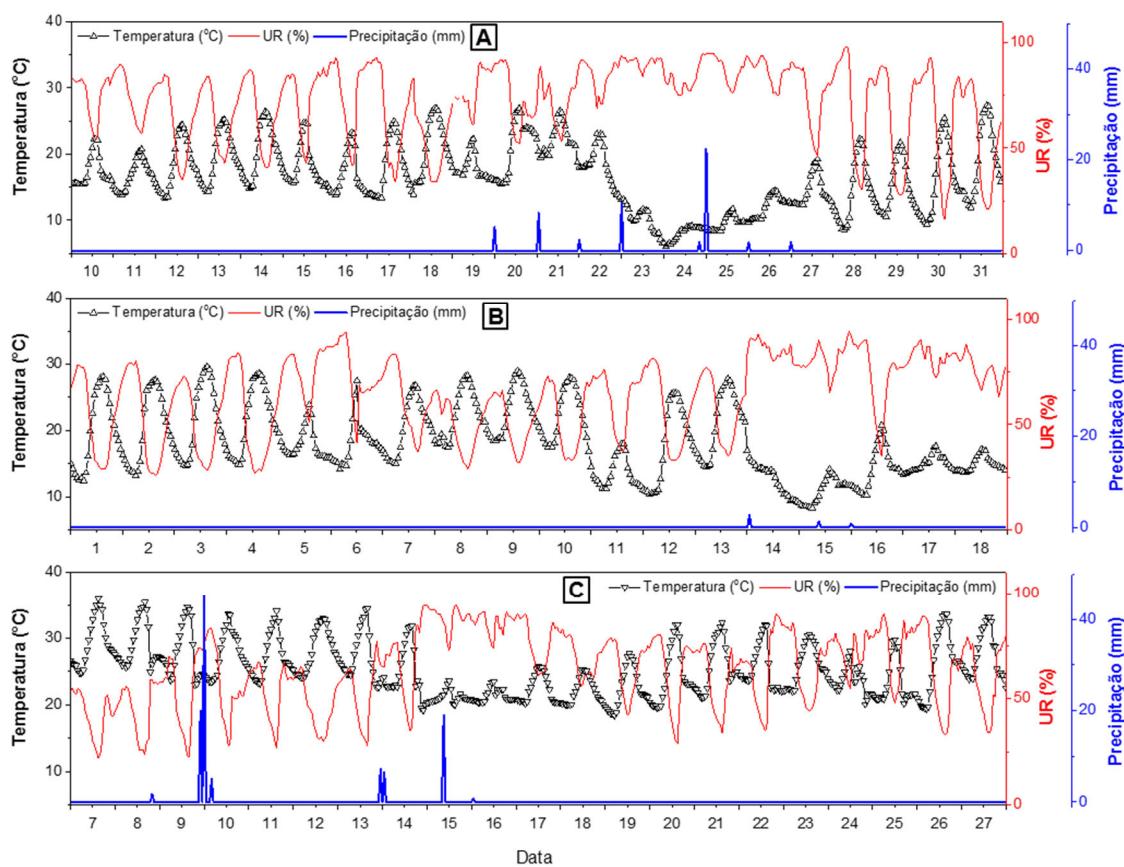
#### **4.3.1 Condições meteorológicas e concentrações de material particulado no inverno de 2013 e verão de 2014**

A variabilidade dos dados meteorológicos para os dias de coleta no inverno de 2013 e verão de 2014 são apresentadas na figura 4.1. As médias horárias de temperatura e umidade relativa do ar foram medidos na estação da CETESB da Ponte dos Remédios, localizada a 4 km do ponto de amostragem (IAG-USP). Os acumulados de precipitação diários, extraídos do sítio do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), foram medidos na estação do Mirante Santana, localizada a 13 km do IAG.

O período de inverno, normalmente caracterizado pelo clima seco, teve o mês de julho de 2013 chuvoso, com 47% de precipitação acima da série histórica da Estação Meteorológica do IAG, localizada na Água Funda. O acumulado mensal foi de 85,5 mm (87% acima da média climatológica) com as chuvas distribuídas entre os dias 19 e 27 (Fig. 4.1a). Por outro lado, o mês de agosto de 2013 foi seco, com apenas 10,1 mm de chuva, o que ficou abaixo da média mensal (37,8 mm). Vale destacar o longo período sem chuvas (dias 1 a 13) registrado nesse mês (Fig. 4.1b). Em julho de 2013 a temperatura média foi de 15,2°C, com 27,4°C de máxima e 6°C de mínima. Entre os dias 23 e 27 foram registradas as menores temperaturas, com destaque para o dia 24, no qual as temperaturas se mantiveram abaixo dos 10°C (Fig. 4.1a). No mês de agosto, a temperatura variou de 8,3 a 29,6°C com média de 18,2°C, sendo os menores valores registrados no dia 15 e os maiores valores no dia 3 (Fig. 4.1b).

O período do verão, caracterizado pelo clima úmido, teve o mês de fevereiro de

2014 seco, considerando a média climatológica de 212,5 mm, com acumulado de precipitação de 81,1 mm. Nesse mês as chuvas se concentraram na primeira quinzena, sendo que na segunda metade não houve precipitação (Fig. 4.1c). A temperatura média do mês foi de 24,3°C, sendo cerca de 10°C e 6°C maior em relação à média de julho e agosto de 2013, respectivamente. As temperaturas mínima e máxima no mês de fevereiro foram 15,6 e 36,1°C, respectivamente, sendo que os maiores valores se concentraram na primeira quinzena do mês enquanto os menores valores foram medidos nos dias 15 e 16, após a entrada de uma frente fria intensa (Fig. 4.1c).



**Figura 4.1** – Variabilidade da temperatura e umidade relativa do ar e precipitação. (A) julho de 2013, (B) agosto de 2013, (C) fevereiro de 2014. Os dados de temperatura e UR, foram medidas na estação da CETESB, localizada na Marginal Tietê, próximo à Ponte dos Remédios. Os dados de precipitação foram extraídos do site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e medidas na estação do Mirante Santana.

A umidade relativa (UR) teve média de 73% em julho, com máxima e mínima de 98% e 16%, respectivamente, tendo maior variabilidade no final do mês a partir do dia 28, com mínima no dia 30 (Fig. 4.1a). O mês de agosto teve valores de UR variando entre 26 e 94%, com média de 64%, cerca de 10% menor em relação ao mês de julho. Os

maiores valores foram verificados entre os dias 14 e 18 (Fig. 4.1b). O mês de fevereiro apresentou média de 72,8%, ficando cerca de 10% abaixo da média climatológica, enquanto que os valores de máxima e mínima nesse mês foram 94% e 14%, respectivamente.

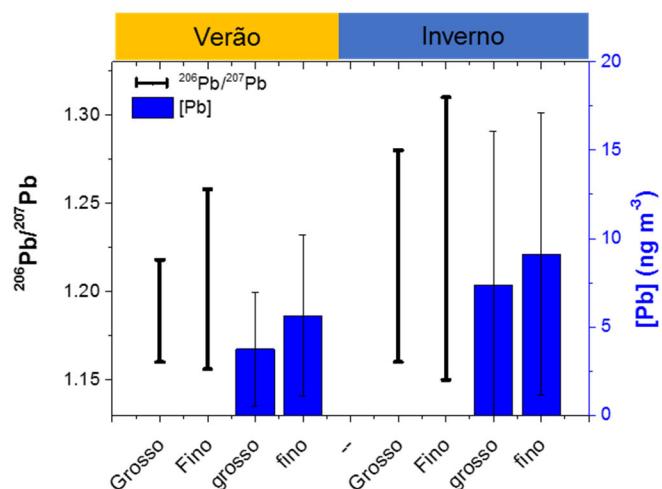
As frentes frias atuaram principalmente nos meses de inverno em número e intensidade. De maneira geral, essas frentes de origem polar, ocasionam chuva e diminuição da temperatura, e se deslocam do sul da América do Sul em direção ao norte, podendo chegar até regiões centrais ou do norte do Brasil. O mês de julho foi marcado por 7 sistemas frontais de intensidade variável, sendo que 4 desses chegaram ao Brasil. Cabe destacar que a terceira frente fria atuou no litoral paulista no dia 15, enquanto a quarta atuou no litoral entre os dias 17 e 20, se mantendo estacionária no dia 20 entre o leste de São Paulo e o Oceano Atlântico. No dia 22, a sexta frente polar foi bastante intensa, ocasionando diminuição da temperatura do sul ao norte do país. Nos dias 23 a 27 houve chuva na cidade de São Paulo associada à entrada dessa massa de ar frio e úmido do oceano para o continente (Fig. 4.1a).

Agosto foi caracterizado por 10 frentes frias, sendo que apenas duas dessas não chegaram ao Brasil, enquanto outras duas de grande intensidade atingiram a região norte do país. Além disso, houve a predominância de ar seco no centro do país que manteve a UR baixa (Fig. 4.1b). A terceira frente, que se formou a leste de Santa Catarina (SC), atuou no litoral de São Paulo no dia 5, provocando chuvas fracas. No dia 10, a sexta onda frontal se formou entre SC e o leste da Bolívia, provocando queda de temperatura na cidade de São Paulo nos dias 11 e 12. No dia 14, chegou no litoral de São Paulo outra frente fria intensa ocasionando grande queda na temperatura e chuvas fracas (Fig. 4.1b), sendo que essa se deslocou para o norte do país, atingindo a Bahia no dia 16.

No mês de fevereiro de 2014, foram registrados apenas três sistemas frontais que atingiram o território brasileiro com fraca intensidade e somente um desses chegou até o litoral do Paraná, no dia 15, provocando chuvas intensas nas áreas litorâneas do Paraná e sul do Estado de São Paulo. Esse sistema também esteve associado com a leve diminuição das temperaturas nos dias 15 e 16 (Fig. 4.1c).

#### 4.3.2 Evolução temporal das concentrações e composições isotópicas de Pb e Zn

No verão de 2014 foram coletadas 142 amostras de material particulado fino e grosso. As composições isotópicas e concentrações de Pb foram analisadas em 74 amostras considerando as duas modas. A concentração média de chumbo na moda grossa foi de  $3,7 \text{ ng m}^{-3}$ , com valores máximo de  $19,3 \text{ ng m}^{-3}$  e mínimo  $0,02 \text{ ng m}^{-3}$ , enquanto a moda fina mostrou concentração média de  $5,6 \text{ ng m}^{-3}$  com valores máximo e mínimo de  $18,9$  e  $0,6 \text{ ng m}^{-3}$ , respectivamente (Tabela 4.1). As concentrações médias de Pb foram maiores e mais variáveis no inverno, de acordo com os desvios (1s), do que no verão, enquanto as maiores concentrações prevaleceram nas modas finas de ambas as estações (Fig. 4.2)



**Figura 4.2** – Comparação da variabilidade das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e concentrações de Pb no material particulado grosso e fino coletado nas campanhas do verão de 2014 e inverno de 2013. A variabilidade foi calculada pelos valores máximos e mínimos. As barras correspondem às médias aritméticas das concentrações de chumbo e os respectivos desvios padrões (1s).

As composições isotópicas do Pb no verão foram  $1,185 \pm 0,015$  ( $n=37$ ) para a razão  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $2,055 \pm 0,042$  para a razão  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  na fração grossa. Na moda fina as composições médias foram  $1,195 \pm 0,028$  ( $n=37$ ) e  $2,030 \pm 0,053$  para as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , respectivamente (Tabela 1 e Fig. 4.2). No inverno as composições isotópicas médias para essas razões foram similares para as modas grossa ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,183 \pm 0,021$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,060 \pm 0,042$ ,  $n=57$ ) e fina ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,183 \pm 0,021$  e  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,060 \pm 0,042$ ,  $n=57$ ). A variabilidade das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , consideradas pelos valores máximos e mínimos, foi maior no inverno em comparação com o verão para ambas as modas, sendo que a moda fina foi mais variável em relação à

grossa nos dois períodos.

**Tabela 4.1** – Composições isotópicas e concentrações de Pb e Zn das amostras de material particulado coletadas no verão de 2014 na cidade de São Paulo.

Data	Dia	Moda	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	[Pb] (ng m <sup>-3</sup> )	$\delta^{66}\text{Zn}_{\text{IMC}}$	[Zn] (ng m <sup>-3</sup> )	
07/02D	Fri	G	1.196	2.044	1.86	-0.31	16.1	
		F	1.215	1.989	3.55	-0.37	16.4	
07/02N		G	1.234	1.958	3.25	-0.73	32.8	
		F	1.196	2.034	8.63	-0.69	13.5	
08/02D	Sat	G	1.204	2.026	1.35	-	-	
		F	1.193	2.054	1.69	-	-	
08/02N		G	1.256	1.917	2.35	-0.30	54.3	
		F	1.207	2.012	9.18	-0.42	32.2	
09/02D	Sun	G	1.213	1.999	1.01	-0.35	8.9	
		F	1.193	2.043	3.49	-0.15	15.7	
09/02N		G	1.180	2.068	1.94	-0.24	15.3	
		F	1.184	2.059	18.01	-0.17	23.3	
10/02D	Mon	G	1.193	2.040	1.95	-0.69	28.1	
		F	1.212	1.994	4.14	-0.69	23.5	
10/02N		G	1.216	1.993	2.82	-1.01	60.2	
		F	1.258	1.913	18.92	-0.86	86.3	
11/02D	Tue	G	1.188	2.047	3.02	-0.48	42.1	
		F	1.202	2.013	5.07	-0.52	41.7	
11/02N		G	1.179	2.060	6.09	-0.65	76.8	
		F	1.204	2.010	13.39	-0.50	67.9	
12/02D	Wed	G	1.185	2.060	1.77	0.27	17.8	
		F	1.185	2.053	3.23	0.19	19.4	
12/02N		G	1.179	2.079	2.62	-0.76	41.7	
		F	1.177	2.078	8.61	-0.60	39.2	
13/02D	Thu	G	1.178	2.075	2.56	0.08	25.7	
		F	1.179	2.068	5.04	0.05	25.5	
13/02N		G	1.188	2.061	4.28	0.16	152.5	
		F	1.169	2.081	4.11	0.12	20.8	
14/02D	Fri	G	1.176	2.077	2.00	-0.14	36.8	
		F	1.175	2.072	3.93	-0.14	29.0	
14/02N		G	1.179	2.074	2.62	0.34	12.5	
		F	1.186	2.054	0.58	0.10	13.4	
15/02D	Sat	G	1.188	2.054	0.75	0.36	85.2	
		F	1.209	2.004	2.50	-0.12	18.7	
15/02N		G	1.218	1.989	1.05	-1.41	60.6	
		F	1.251	1.927	3.40	-1.68	11.6	
16/02D	Sun	G	1.179	2.065	1.33	-1.44	31.6	
		F	1.201	2.017	4.85	-1.26	42.6	
16/02N		G	1.194	2.032	1.12	-1.28	22.2	
		F	-	-	-	-1.66	13.3	
21/02D	Fri	G	1.179	2.064	3.13	-0.50	27.9	
		F	1.183	2.049	1.42	-0.32	7.0	
21/02N		G	1.168	2.085	8.36	-0.30	143.2	
		F	1.169	2.082	13.18	-0.40	129.8	
22/02D	Sat	G	-	-	-	-0.27	58.9	
		F	1.173	2.073	4.09	-0.19	56.5	
22/02N		G	1.199	2.02	3.61	-0.57	48.1	
		F	1.223	1.98	8.99	-0.18	34.0	
23/02D	Sun	G	1.159	2.08	1.06	-0.09	6.7	
		F	1.158	2.07	2.43	-0.08	6.1	
23/02N		G	1.218	1.99	1.41	-0.11	14.9	
		F	1.231	1.96	-	-0.26	19.4	

Continuação da tabela 4.1

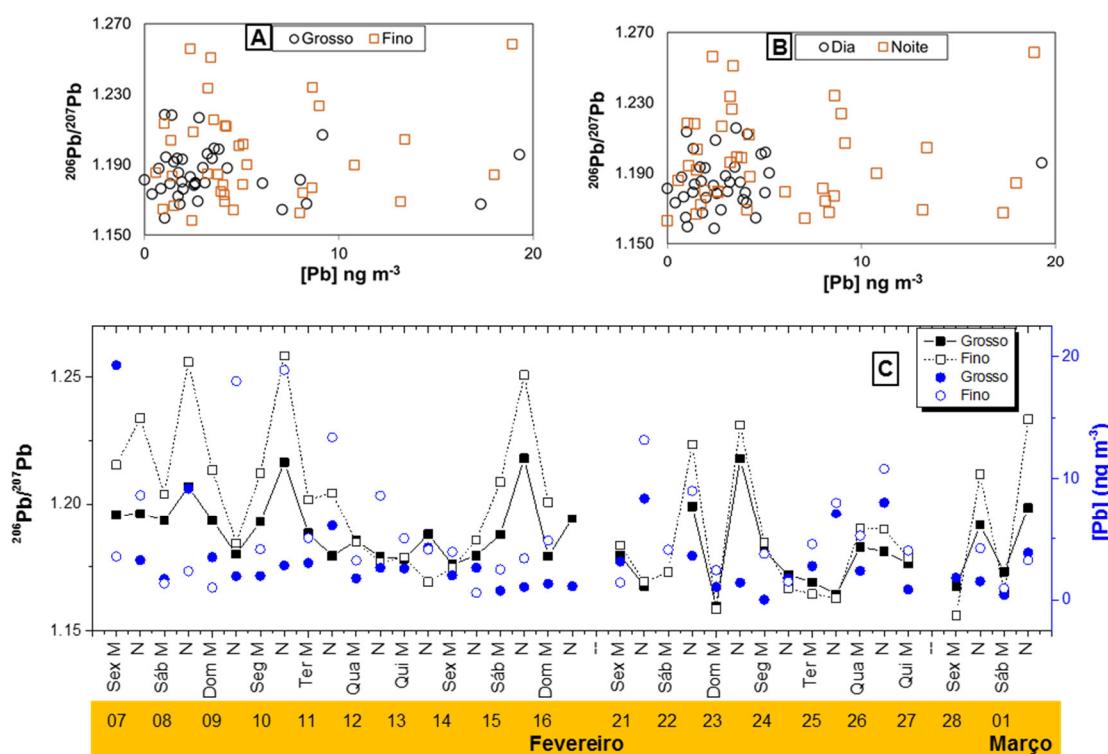
24/02D	Mon	G	1.181	2.07	0.02	0.01	18.1	
		F	1.185	2.06	3.78	-0.22	16.9	
24/02N		G	1.172	2.09	1.74	-0.44	33.4	
		F	1.167	2.09	1.50	-0.17	3.6	
25/02D	Tue	G	1.169	2.09	2.77	-0.60	23.0	
		F	1.164	2.09	4.57	-0.72	17.2	
25/02N		G	1.164	2.09	7.10	-0.45	65.3	
		F	1.163	2.09	-	-0.06	6.0	
26/02D	Wed	G	1.183	2.06	2.38	-0.51	29.1	
		F	1.190	2.04	5.26	-0.55	33.4	
26/02N		G	1.181	2.06	8.02	-0.34	42.0	
		F	1.190	2.04	10.80	-0.11	30.2	
27/02D	Thu	G	1.176	2.07	0.86	-0.01	7.5	
		F	1.179	2.06	4.04	-0.08	19.5	
27/02N		G	-	-	-	-	-	
		F	-	-	-	-	-	
28/02D	Fri	G	1.167	2.09	1.82	-0.23	14.2	
		F	1.156	2.10	-	-0.84	6.4	
28/02N		G	1.192	2.04	1.52	-0.54	15.0	
		F	1.212	1.99	4.22	-0.45	19.3	
01/03D	Sat	G	1.173	2.08	0.41	0.02	4.1	
		F	1.165	2.09	0.95	-0.29	4.7	
01/03N		G	1.198	2.03	3.85	-0.75	9.4	
		F	1.233	1.96	3.25	-0.14	44.7	
<b>Média</b>		<b>1.191</b>	<b>2.042</b>	<b>4.12</b>	<b>-0.40</b>	<b>33.2</b>		
<b>1s</b>		<b>0.023</b>	<b>0.044</b>	<b>3.82</b>	<b>0.44</b>	<b>30.1</b>		
<b>Mín</b>		<b>1.156</b>	<b>1.913</b>	<b>0.02</b>	<b>-1.68</b>	<b>3.6</b>		
<b>Max</b>		<b>1.258</b>	<b>2.098</b>	<b>18.92</b>	<b>0.36</b>	<b>152.5</b>		

G - Grosso (MP10-2,5) e F - Fino (MP 2,5)

A maior parte das amostras coletadas no verão apresentaram concentrações de chumbo abaixo de 10 ng m<sup>-3</sup> e razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  menores que 1,20, principalmente na moda grossa, enquanto 27% das amostras, em relação ao total, tiveram composições isotópicas mais radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$ ) sobretudo na moda fina (Fig. 4.3a). Vale lembrar que no inverno apenas 20% das amostras apresentaram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$ , com predominância também na fração fina. Além disso, a maioria das concentrações de chumbo foram menores que 20 ng m<sup>-3</sup> nesse período (seção 4.2).

No verão as amostras coletadas à noite tiveram maior variabilidade nas concentrações e composições isotópicas de chumbo quando comparadas ao período diurno. Portanto, as amostras com concentrações acima de 10 ng m<sup>-3</sup> e aquelas mais radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$ ) predominaram no período noturno (Fig. 4.3b). No período diurno prevaleceram as amostras menos radiogênicas e com menores concentrações de chumbo. Essa mesma tendência foi observada no inverno, porém em menor porcentagem, visto que 35% das amostras coletadas à noite no verão foram mais radiogênicas, enquanto apenas 16% apresentaram essa composição no inverno.

A variabilidade diária das concentrações e composições isotópicas de chumbo estão mostradas na Figura 4.3c, onde observa-se que as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$  ocorreram nos finais de semana ou dias próximos à noite, como os dias 8 (sábado), 10 (segunda) e 15 (sábado), nos quais foram observadas as maiores razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  na moda fina. Esse mesmo padrão prevaleceu no inverno de 2013 e também em estudos anteriores realizados na cidade de São Paulo (Babinski et al., 2003; Gioia et al., 2016). Por outro lado, as composições isotópicas menos radiogênicas e as maiores concentrações do metal foram marcantes durante os dias da semana no verão e inverno.

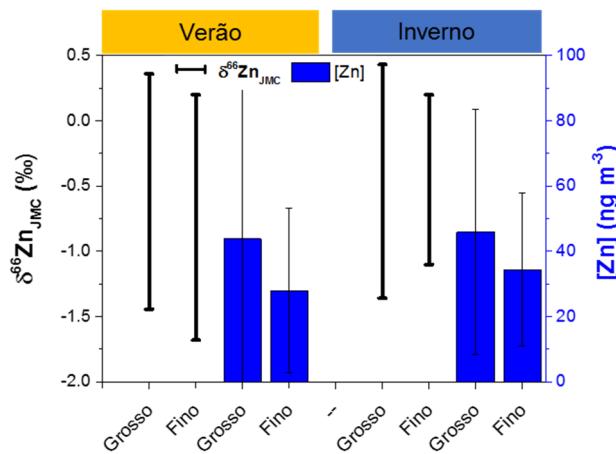


**Figura 4.3** – Razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  versus concentrações de Pb do aerossol coletado na cidade de São Paulo na campanha do verão de 2014, divididas em: A) Modas grossa e fina. B) Períodos de manhã e noite. C) Variabilidade das razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e concentrações de Pb em cada amostra.

Foram analisadas as concentrações e composições isotópicas de Zn em 75 amostras de aerossol fino e grosso, coletadas no verão de 2014 na cidade de São Paulo. As concentrações de Zn variaram entre 4,1 a 152,5 ng m<sup>-3</sup>, com média de 38,4 ng m<sup>-3</sup> na moda grossa, enquanto a fração fina apresentou variação de 3,6 a 158,0 ng m<sup>-3</sup> com média de 32,3 ng m<sup>-3</sup> (Tabela 4.1). As concentrações médias de Zn foram similares em cada moda nas duas estações do ano, sendo que na moda grossa as concentrações foram

maiores em comparação com à fina para os dois períodos (Fig. 4.4), ao contrário do que foi observado para as concentrações de Pb nessas frações de tamanho (Fig. 4.2).

O fracionamento dos isótopos de Zn ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) no verão foi similar para as modas fina ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 1,88\text{\textperthousand}$ ) e grossa ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 1,80\text{\textperthousand}$ ), enquanto o fracionamento observado no inverno foi maior na moda grossa ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 1,79\text{\textperthousand}$ ) em relação à fina ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 1,30\text{\textperthousand}$ ) (Fig. 4.4). Adicionalmente, a moda fina no inverno teve fracionamento menor que a mesma moda no verão, enquanto os valores foram similares para a moda grossa nos dois períodos.

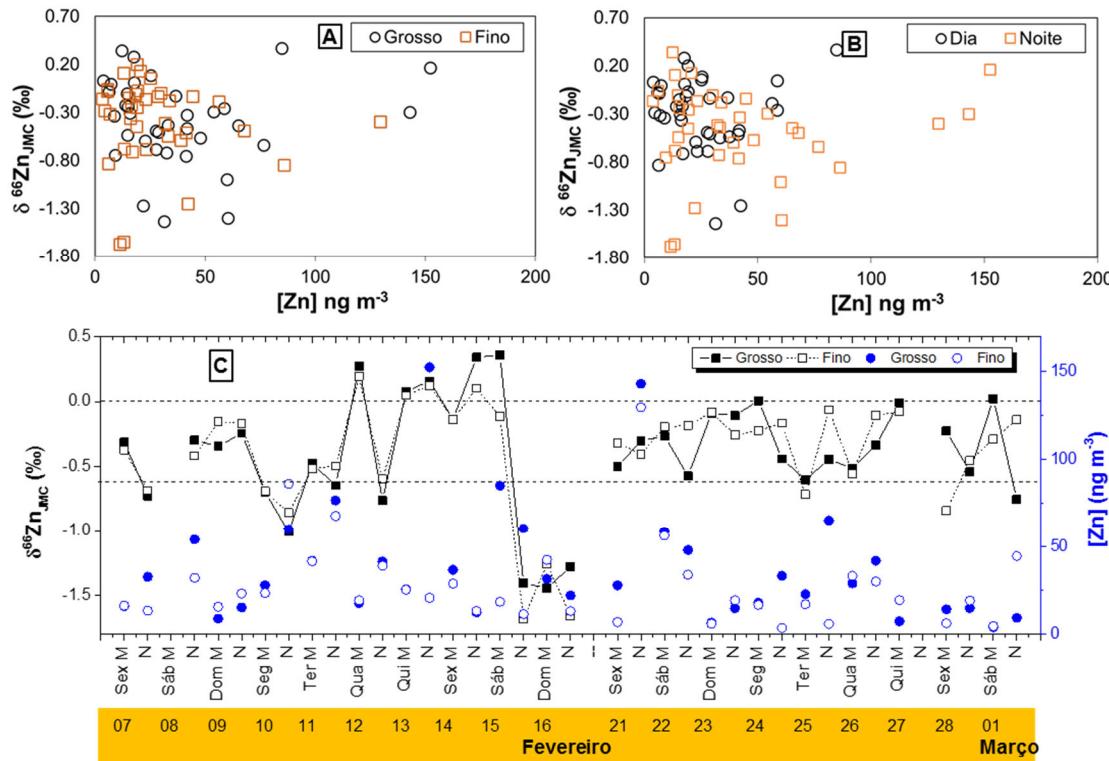


**Figura 4.4** – Comparação do fracionamento dos isótopos de Zn ( $\Delta\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) e das concentrações médias de Zn nas amostras de aerossol coletadas em São Paulo durante as campanhas do verão de 2014 e inverno de 2013. As barras correspondem às médias aritméticas das concentrações de zinco e os respectivos desvios padrões (1s).

A variabilidade dos valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  e concentrações de Zn no verão nas modas grossa e fina, representadas na Figura 4.5a, foi similar. Essa mesma característica também foi observada no inverno. No entanto, no inverno os valores mais negativos de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  tiveram as maiores concentrações, enquanto no verão não foi observado esse comportamento. As maiores concentrações de Zn, acima de  $50 \text{ ng m}^{-3}$ , prevaleceram na fração grossa (Fig. 4.5a) e no período noturno (Fig. 4.5b). A maioria das amostras com os menores valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  foram coletadas à noite (Fig. 4.5b).

A maior parte das amostras apresentou valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  entre 0,00 e  $-0,60\text{\textperthousand}$ , perfazendo 64% do total, enquanto 19% tiveram os valores mais negativos ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,60\text{\textperthousand}$ ) e em 17% prevaleceram amostras enriquecidas nos isótopos pesados de Zn

$(\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,00\%)$  (Fig. 4.5c). As amostras com valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,60\%$ , predominaram à noite e nos finais de semana ou dias próximos, como segunda ou sexta-feira (Fig. 4.5c). Esse mesmo padrão foi encontrado nas amostras com composições isotópicas de Pb mais radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$ ) dos isótopos de chumbo (Fig. 4.3c). As concentrações mais altas de zinco foram observadas durante a semana (Fig. 4.5c), sendo o mesmo comportamento observado com as concentrações de Pb (Fig. 4.3c).

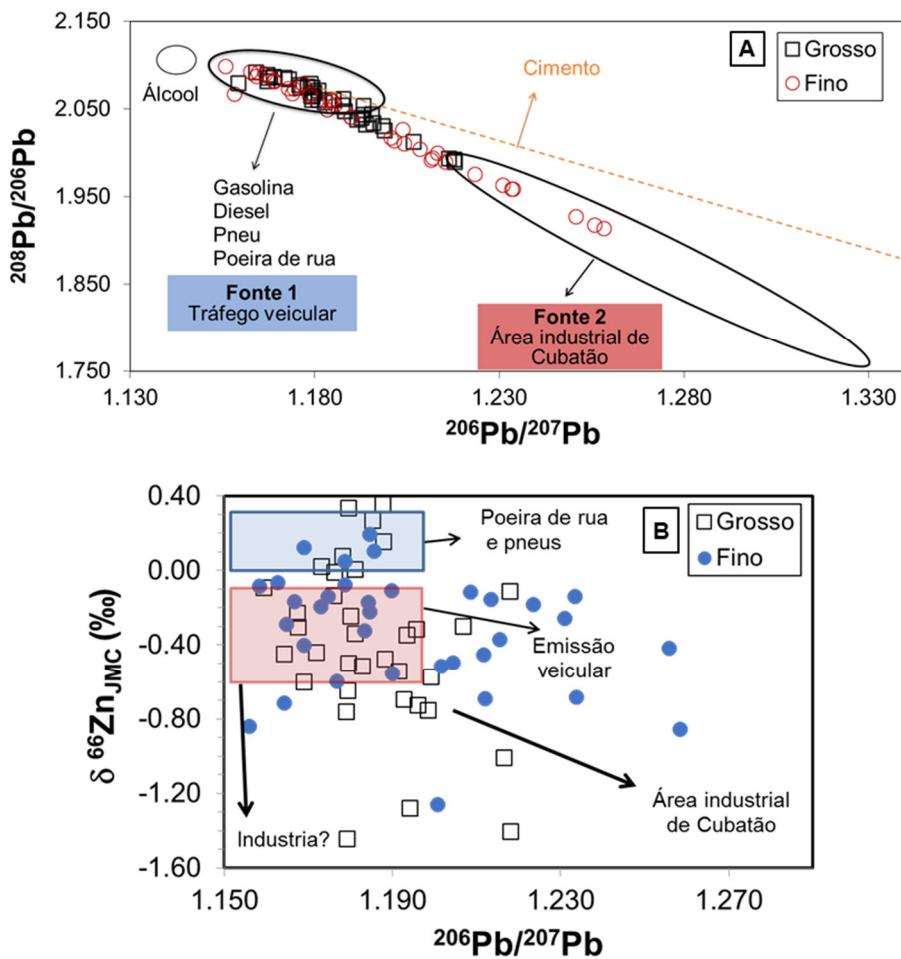


**Figura 4.5** – Composição isotópica ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) versus concentrações de Zn medidas no aerossol coletado na cidade de São Paulo na campanha do verão de 2014, divididas em: A) Modas grossa e fina. B) Períodos de dia e noite. C) Variabilidade dos valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  e concentrações de Zn em cada amostra. A linha tracejada corresponde aos valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = 0.00\%$  e  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} = -0.60\%$ .

#### 4.3.3 Análise qualitativa da participação das fontes nas composições isotópicas de Pb e Zn nos aerossóis.

A caracterização das assinaturas isotópicas de Pb e Zn das principais fontes poluentes para os aerossóis da cidade de São Paulo, mostrada na seção 4.2.3, foi representada por campos que delimitam essas assinaturas. Essa é uma base importante para as análises quali e quantitativas das contribuições dessas fontes para as composições isotópicas observadas nos aerossóis em diferentes períodos. Portanto, esses campos foram

plotados na Figura 4.6 e comparados às composições de Pb e Zn nos aerossóis coletados durante o verão de 2014.



**Figura 4.6** – Comparação das composições isotópicas de Pb e Zn no aerossol de São Paulo com os campos correspondentes às assinaturas isotópicas das principais fontes poluentes. A) Razões  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  das amostras de aerossol fino e grosso e comparação com as assinaturas das fontes veicular (fonte 1) e industrial (fonte 2). B) Valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  nas amostras de aerossol e comparação com os campos das fontes poluentes (poeira de rua, emissão veicular e área industrial de Cubatão).

Na Figura 4.6a foram plotadas as razões  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  medidas nas modas grossa e fina das amostras de material particulado coletadas no verão. A maior parte dessas amostras, tiveram composições isotópicas associadas ao tráfego veicular, enquanto 8% do total, que apresentaram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,22$ , foram associadas à área industrial de Cubatão. Nesse campo prevaleceram os aerossóis da moda fina com proveniência do transporte de longa distância, visto que essa área industrial está localizada a cerca de 40 km da cidade de São Paulo. Esse mesmo comportamento foi

verificado no inverno em 11% das amostras, sendo um pouco mais frequente que no verão.

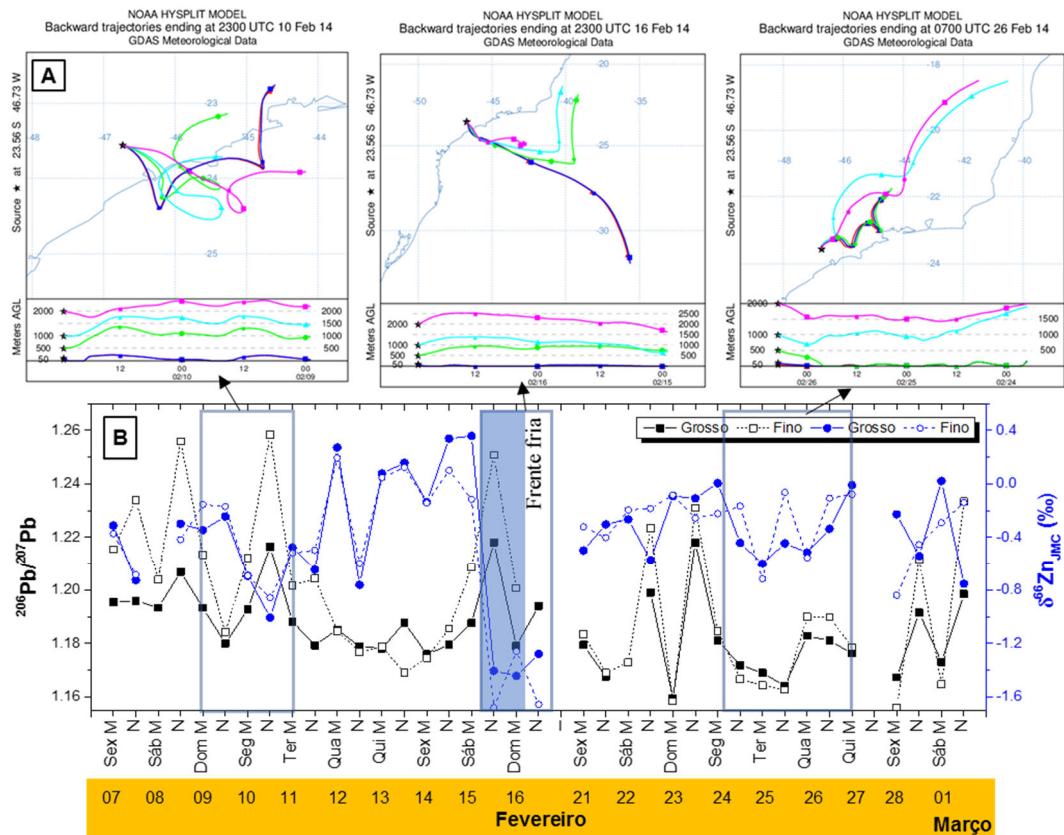
Uma parcela importante das amostras coletadas no verão, que compreendem cerca de 19% do total, tiveram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  entre 1,20 e 1,22, ficando posicionadas entre os campos das fontes 1 e 2. No inverno, as amostras com essas composições tiveram percentual de 7% apenas. Portanto, as amostras com essas composições podem apresentar variáveis contribuições dessas duas fontes e também de outras não discriminadas pelos isótopos de chumbo. Nesse contexto, a combinação dos isótopos de Pb e Zn foi importante para a discriminação de outras fontes, como a poeira de rua, conforme discutido na seção 4.2.3.

Na Figura 4.6b foram plotados os campos definidos pelas assinaturas isotópicas de Pb e Zn, que caracterizaram a poeira de rua e a emissão veicular, além das setas que indicam a composição da área industrial de Cubatão e uma quarta fonte não caracterizada, porém importante. Nessa mesma figura foram plotadas as composições isotópicas desses metais nas modas grossa e fina das amostras de aerossol do verão. Pode-se observar que grande parte das amostras tiveram composições isotópicas associadas à emissão veicular, enquanto 17% do total das amostras, com predominância da moda grossa, tiveram composições associadas à poeira de rua, que foi caracterizada pelo Pb menos radiogênico ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,20$ ) e os isótopos de Zn pesados ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,00\%$ ). No inverno, de maneira semelhante ao verão, 16% das amostras tiveram composições similares à da poeira de rua.

Cerca de 20% das amostras, principalmente da moda fina, apresentaram composições de Pb mais radiogênico e isótopos de Zn leves ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < 0,00\%$ ), sem correlação direta com nenhum dos campos definidos pelas fontes (Fig. 4.6b). Isso sugere que as composições isotópicas nessas amostras têm contribuições intermediárias da emissão veicular e da área industrial de Cubatão, a serem quantificadas.

A Figura 4.7, mostra a distribuição temporal das composições isotópicas de Pb e Zn, a qual permite a comparação da variabilidade dessas em dias específicos. Além disso, as trajetórias das massas de ar foram modeladas para alguns períodos, com o intuito de interpretar a proveniência de fontes de acordo com as assinaturas isotópicas distintas medidas no aerossol. No sábado, dia 15 de fevereiro, ocorreu a chegada de uma frente fria intensa no litoral do Estado de São Paulo, associada às composições de Pb mais

radiogênico e os menores valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  (Fig. 4.7b). As massas de ar nesse período passaram pela costa paulista, na qual está localizada a área industrial de Cubatão, chegando pela direção sudeste ao ponto de amostragem (Fig. 4.7a).



**Figura 4.7 –** A) Trajetórias de massas de ar em diferentes altitudes chegando ao ponto de amostragem (IAG-USP) em diferentes dias. B) Variabilidade das composições isotópicas de Pb e Zn nas modas grossa e fina do aerossol coletado no verão de 2014 na cidade de São Paulo. As trajetórias de massas de ar foram modeladas com base em dados obtidos para o período no Sistema Global de Assimilação de Dados (GDAS, *Global Data Assimilation System*) usando o modelo de Trajetória Integrada Híbrida de Partícula Lagrangeana (HYSPLIT, *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*). O campo em azul corresponde a frente fria intensa que atuou no litoral de São Paulo no dia 15/02/14.

Nos dias 10 e 15/02 à noite, foram observadas composições isotópicas de Pb e Zn similares, considerando os valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,80\text{\textperthousand}$  e as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1,20$ , com massas de ar provenientes do litoral (Fig. 4.7a e b). Vale lembrar que esse mesmo comportamento de composições isotópicas de Pb e Zn e trajetórias foi observado no inverno em dois finais de semana e uma segunda feira no período noturno. Portanto, esse evento é sazonal e bem marcado em finais de semana ou dias próximos à noite, pela

entrada de massas de ar provenientes da costa, normalmente associadas a frentes frias, com composições isotópicas de Pb mais radiogênicas, características do aerossol da área industrial de Cubatão, e com assinaturas isotópicas de Zn enriquecida em isótopos leves.

Em um trabalho realizado em 2006 com amostras do material particulado das cidades de São Paulo e Cubatão, Gioia et al. (2016) também observaram esse padrão relacionado aos isótopos de chumbo em amostras coletadas nos finais de semana e dias com chuva, sugerindo a contribuição de Cubatão devido aos ventos de sudeste. Portanto, os nossos resultados além de mostrar a importância desse evento em escala temporal e comprovar a proveniência das massas de ar de Cubatão com a modelagem de trajetórias, relacionou essas assinaturas isotópicas de Pb com as composições isotópicas de Zn enriquecidas em isótopos leves. Essa associação concorda com os trabalhos que mostraram que as emissões industriais de fundições do metal possuem assinaturas isotópicas de Zn com comportamento semelhante às determinadas nesse trabalho (Sonke et al., 2008; Mattielli et al., 2009).

Entre os dias 24 e 26/02 as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  foram menores que 1,20 e os valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  ficaram entre 0,00 e -0,50‰, característicos da emissão veicular. Nesses dias as massas de ar vieram da direção norte/nordeste onde, em escala local, estão localizadas as duas principais vias de tráfego intenso próximo ao ponto de coleta, as Marginais Tietê e Pinheiros, e também o centro da cidade há aproximadamente 10 km, com predominância do tráfego veicular (Fig. 4.7). No inverno, composições isotópicas de Pb e Zn semelhantes também foram associadas com massas de ar provenientes do norte.

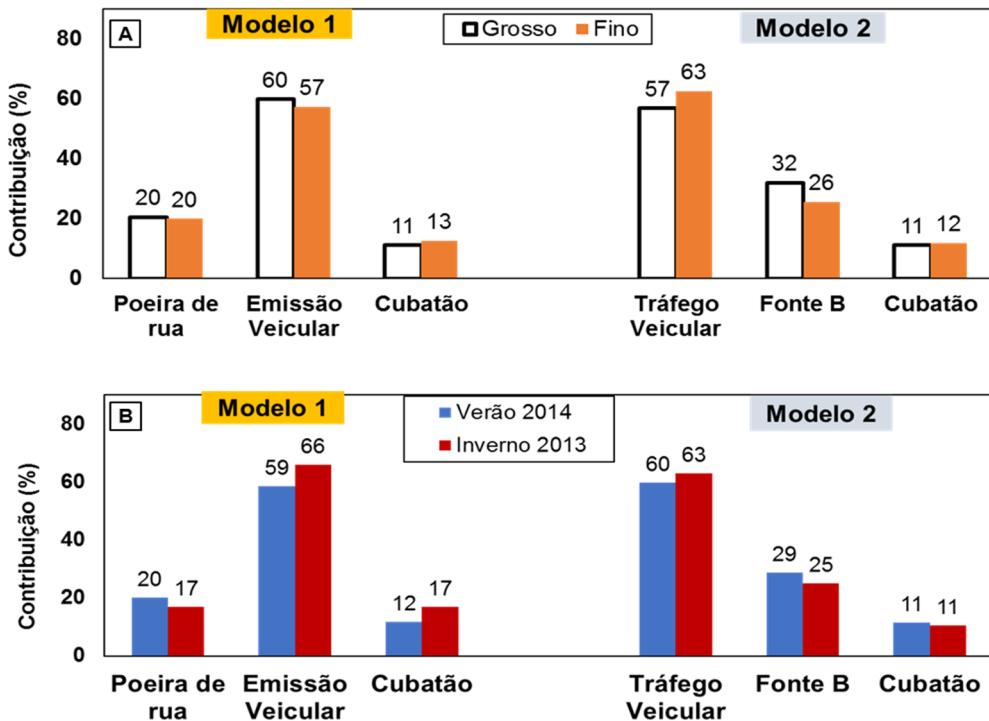
Em alguns dias do inverno foram observadas composições isotópicas características de Pb menos radiogênico ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1,20$ ) e Zn leve ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0.60\text{\textperthousand}$ ) que foram atribuídas a uma ainda fonte não caracterizada, aqui denominada “fonte B”, possivelmente relacionada às emissões industriais locais e à queima de biomassa ou lenha. Essa associação foi baseada em estudos que demonstraram o enriquecimento dos isótopos leves de Zn nas emissões das indústrias que realizam a fundição do metal (Sonke et al., 2008; Mattielli et al., 2009) e também nas emissões da queima de carvão (Borrok et al., 2010, Ochoa et al. 2015). Adicionalmente, alguns estudos apontaram para a importância das emissões provenientes da queima de biomassa e madeira provenientes de fontes locais e remotas para a atmosfera da RMSP (Lopes et al., 2012; Kumar et al., 2016), além das fortes correlações observadas entre as

contribuições da fonte não caracterizada e os fatores de enriquecimento de elementos marcadores das emissões industriais (Pb, Zn) e para queima de biomassa (BC/CO) (seção 4.2.3). No verão foram observados alguns dias (12, 25, 28) com valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{NJC}}$  < -0.60‰ e Pb menos radiogênico, que podem ser atribuídos à mistura das contribuições dessa fonte B, não caracterizada, com aquelas provenientes da emissão veicular.

#### 4.3.4 Análise quantitativa da contribuição das principais fontes poluentes para as composições isotópicas de Pb e Zn no aerossol da cidade de São Paulo

As contribuições das principais fontes poluentes para as composições isotópicas de Pb e Zn observadas nas amostras de aerossol coletadas no verão de 2014, foram calculadas com base no modelo de mistura ternária, descrito na seção 4.2.3, baseado nas concentrações e composições isotópicas desses metais nas fontes. Na Figura 4.8a, estão apresentados os valores médios das contribuições das fontes nas modas grossa e fina para o modelo 1, no qual foram consideradas a poeira de rua, emissão veicular e área industrial de Cubatão como membros finais. A poeira de rua teve contribuição média de 20% para ambas as modas com valores máximos de 92% para a moda grossa e 52% para a fina (Fig. 4.8a). A emissão veicular teve participação média de 60 e 57%, com máximas de 94 e 90%, nas modas grossa e fina, respectivamente. O aerossol proveniente de Cubatão contribuiu 11 e 13%, com máximas de 42 e 51%, para as modas grossa e fina, respectivamente.

Com o objetivo de calcular as contribuições da fonte não caracterizada (fonte B), relacionada com as composições isotópicas de Pb menos radiogênicas e de Zn leve, observadas no verão de 2014, foi calculado o modelo 2. Nesse modelo, a poeira de rua e a emissão veicular foram agrupadas em uma mesma fonte, classificada como tráfego veicular. Essa fonte apresentou contribuições médias de 57% e 60% nas modas grossa e fina, respectivamente, enquanto a fonte B, não caracterizada, teve participações médias de 32% (grossa) e 26% (fina), com máximos de 87 e 75% nessas mesmas frações. A área industrial de Cubatão apresentou contribuições similares àquelas estimadas pelo modelo 1, com porcentagens médias de 11 e 12% nas modas grossa e fina e valores máximos de 44 e 54% nas mesmas modas, respectivamente.



**Figura 4.8 – A)** Contribuição das principais fontes poluentes para as concentrações de Pb e Zn no material particulado grosso e fino coletado na cidade de São Paulo no verão de 2014. Essas contribuições foram calculadas usando modelos (1 e 2) de mistura ternária, baseados nas composições isotópicas e concentrações de Pb e Zn. **B)** Comparação dos resultados das participações das fontes no inverno de 2013 e verão de 2014. Os valores correspondem às contribuições médias calculados entre as modas grossa e fina para cada fonte.

Os resultados das contribuições de algumas fontes atmosféricas para as composições isotópicas de Pb e Zn nas amostras de material particulado, coletadas no verão e inverno na cidade de São Paulo, foram comparadas. Para isso, foram calculados para cada fonte a média das contribuições das modas grossa e fina (Fig. 4.8b). Em relação ao modelo 1, a poeira de rua teve maior contribuição no verão, enquanto a emissão veicular e a área industrial de Cubatão apresentam maiores participações no inverno. No modelo 2, as emissões veiculares também apresentaram maior contribuição no inverno, enquanto que a área industrial de Cubatão teve contribuições médias similares para os dois períodos.

Cabe destacar que a fonte não caracterizada (fonte B) apresentou participações significativas, entre 29 e 25%, nas composições isotópicas de Pb e Zn no aerossol coletado no verão e inverno, respectivamente. Portanto, esse fato indica a necessidade de identificar as fontes possivelmente relacionadas a essa assinatura isotópica característica, de maneira a verificar a participação das atividades industriais de refino e fundição de metais e também da queima de biomassa e madeira. Um outro aspecto relevante, está

relacionado à predominância da contribuição do tráfego veicular, estimada pelos dois modelos, no inverno e verão, confirmando a grande participação dessa fonte para o aerossol da cidade de São Paulo, conforme apontado em trabalhos anteriores, que utilizaram os isótopos de Pb (Babinski et al., 2003; Gioia et al., 2010, 2016) ou os modelos receptores (Andrade et al., 2012; Castanho & Artaxo, 2001). Ainda é importante salientar, a importância da assinatura da área industrial de Cubatão observada na composição isotópica dos aerossóis de São Paulo, que ficaram acima de 10% nos períodos avaliados.

#### 4.4 Impacto da emissão veicular, fontes remotas e formação de aerossol secundário na ativação dos Núcleos de Condensação de Nuvens

Os dados de concentração em número e distribuição de tamanho das partículas e concentrações de CCN, além das concentrações elementares, medidos no inverno de 2014, são apresentados e discutidos no artigo “*Effect of vehicular traffic, remote sources and new particle formation on the activation properties of cloud condensation nuclei in the megacity of São Paulo, Brazil*”, já publicado no periódico internacional *Atmospheric Chemistry and Physics*.

Esse trabalho avaliou a variabilidade dos parâmetros de ativação dos CCNs durante o dia e a noite (razão ativada e diâmetro de ativação) e nos períodos com eventos de formação de aerossol secundário e atuação de plumas de biomassa ou aerossol marinho na atmosfera da RMSP. A identificação das fontes foi realizada com os dados das concentrações elementares distribuídos por tamanho e análise de PMF, sendo verificada a predominância do tráfego veicular em todos os dias, com a presença da queima de biomassa e aerossol marinho em dias específicos. Além disso, as plumas de biomassa e o aerossol marinho foram detectadas pelo sistema *lidar* e confirmadas pela simulação de trajetórias de massas de ar. A ativação do aerossol em CCN foi menor durante o dia em relação à noite, com um padrão bem definido de diminuição da ativação do CCN relacionado ao tráfego veicular. Os eventos de formação de aerossol secundário apresentaram menor ativação em relação aos dias em que não foram observados esses eventos. A presença das plumas de biomassa ou aerossol marinho tiveram um impacto pouco expressivo na ativação do CCN em comparação à influência do tráfego veicular.

**Effect of vehicular traffic, remote sources and new particle formation on the activation properties of cloud condensation nuclei in the megacity of São Paulo, Brazil**

Carlos Eduardo Souto-Oliveira<sup>1,2</sup>, Maria de Fátima Andrade<sup>3</sup>, Prashant Kumar<sup>4,5</sup>, Fábio Juliano da Silva Lopes<sup>3,6</sup>, Marly Babinski<sup>1</sup>, Eduardo Landulfo<sup>6</sup>.

<sup>1</sup>Geochronological Research Centre, Institute of Geosciences, University of São Paulo, São Paulo, 05508-080, Brazil

<sup>2</sup>Chemistry Research Centre, UNIFIEO, São Paulo, 06018-903, Brazil

<sup>3</sup>Department of Atmospheric Sciences, Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences, University of São Paulo, São Paulo, 05508-090, Brazil

<sup>4</sup>Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering and Physical Sciences (FEPS), University of Surrey, Guilford, GU2 7XH, United Kingdom

<sup>5</sup>Environmental Flow (EnFlo) Research Centre, Faculty of Engineering and Physical Sciences (FEPS), University of Surrey, Guildford, GU2 7XH, United Kingdom

<sup>6</sup>Nuclear and Energy Research Institute, IPEN-CNEN, Centre for Laser and Applications (CLA), São Paulo, 05508-970, Brazil

*Correspondence to:* Carlos Eduardo Souto-Oliveira (carlos.edu.oliveira@usp.br)

**Abstract.** Atmospheric aerosol is the primary source of cloud condensation nuclei (CCN). The microphysics and chemical composition of aerosols can affect cloud development and the precipitation process. Among studies conducted in Latin America, only a handful have reported the impact of urban aerosol on CCN activation parameters such as activation ratio (AR) and activation diameter ( $D_{act}$ ). With over 20 million inhabitants, the Metropolitan Area of São Paulo (MASP) is the largest megacity in South America. To our knowledge, this is the first study to assess the impact that remote sources and new particle formation (NPF) events have on CCN activation properties in a South American megacity. The measurements were conducted in the MASP between August and September 2014. We measured the CCN within the 0.2–1.0% range of supersaturation, together with particle number concentration (PNC) and particle number distribution (PND), as well as trace-element concentrations and black carbon (BC). NPF

events were identified on 35% of the sampling days. Combining multivariate analysis in the form of positive matrix factorization (PMF) with an aerosol profile from lidar and HYSPLIT model analyses, allowed us to identify the main contribution of vehicular traffic in all days and sea-salt and biomass-burning from remote regions on 28% and 21% of the sampling days, respectively. The AR and  $D_{act}$  parameters showed distinct patterns for daytime with intense vehicular traffic and nighttime periods. For example, CCN activation was lower during the daytime than during the nighttime periods, a pattern that was found to be associated mainly with local road traffic emissions. A decrease in CCN activation was observed on the NPF event days, mainly due to high concentrations of particles with smaller diameters. We also found that aerosols from sea-salt + industrial emissions and vehicular emissions + biomass-burning had minor effects on  $D_{act}$ . For example, nights with biomass-burning + vehicular emissions showed slightly lower CCN activation properties than did sea-salt + industrial and non-event nights. Our results show that particulate matter from local vehicular emissions during the daytime has a greater effect on CCN activation parameters than does that from remote sources.

## 1 Introduction

Atmospheric aerosol has been the focus of numerous studies, because of its adverse effects on public health and climate (Heal et al., 2012). Aerosol particles are a significant source of cloud condensation nuclei (CCN). Owing to their microphysics and chemical composition, aerosol particles can affect cloud development and the precipitation process. The high concentrations of CCN in the air favour the formation of clouds with small droplets, which can lead to suppression of precipitation in shallow and short-lived clouds (Andreae and Rosenfeld, 2008). Such phenomena have been observed at different places. A study carried out in the Brazilian Amazon showed a reduction in precipitation during biomass-burning events, due to greater scavenging from smoky clouds than from clouds formed under clean (blue and green ocean) air masses. The smoky clouds were shown to form at higher altitudes ( $> 4$  km), due to their smaller droplet size, and to produce hydrometeors including isolated intense showers and thunderstorms (Andreae et al., 2004; Freud et al., 2008).

The CCN activation properties can be estimated by parameters such as activation ratio (AR) and activation diameter ( $D_{act}$ ). In several studies representing different

locations of the world, these parameters have been employed for determining the efficiency of aerosol particles in acting as CCN. The variability of these parameters is dependent on size and chemical composition of particles. In general,  $D_{act}$  is more sensitive to the chemical composition of aerosols, whereas the AR is related to particle size and chemical composition. Large particles, inorganic salts and polar organic molecules are typically more hygroscopic than are smaller particles and non-polar molecules (e.g. hydrocarbons). Some studies have reported that aerosol from air masses containing pollutants (e.g. urban, fresh traffic and biomass-burning emissions) are less efficient in activating CCN ( $>D_{act}$  and  $<AR$ ) than are non-polluted (e.g. forest and marine) air masses (Frank et al., 2006; Andreae and Rosenfeld, 2008; Quinn et al., 2008; Furutani et al., 2008; Bulkart et al., 2011; Deng et al., 2013; Leng et al., 2013; Paramonov et al., 2013). However, studies carried out at different locations and under different environmental conditions have demonstrated that aged polluted aerosols present CCN activation properties similar to those of non-polluted or even marine environment air (Peng et al., 2014). Those observations are supported by the growth of particles, atmospheric processing of non-soluble organics and mixture with more hygroscopic compounds such as sulphate, nitrate and organic acids (Andreae et al., 2004; McFiggans et al., 2006; Quinn et al., 2008; Furutani et al., 2008; Dusek et al., 2010; Bougiatioti et al., 2011; Zhang et al., 2014).

Aerosols originate from primary and secondary processes. Primary aerosols are emitted into the atmosphere directly by anthropogenic and natural sources. In contrast, secondary aerosols are formed in the atmosphere through the nucleation of no- or low-volatile gases containing inorganic and organic compounds, followed by growth to larger particles (Holmes, 2007). New particle formation (NPF) directly affects particle number concentration (PNC), particle size distribution (PND) and the optical properties of aerosols, as well as the properties of CCN and clouds. These events have been recently studied in urban, coastal and forest environments (Kulmala et al., 2004; Dal Maso et al., 2005; Backman et al., 2012; Betha et al., 2013; Peng et al., 2014; Nie et al., 2014; An et al., 2015; Sorribas et al., 2015; Kumar et al., 2014). However, there have been only a few studies evaluating the effect of NPF on CCN properties (Dusek et al., 2010; Yue et al., 2011; Sihto et al., 2011; Paramonov et al., 2013).

Typically, nucleation events occur in clean air under high solar radiation conditions. Many authors have shown that sulphuric acid and precursor species ( $\text{SO}_2$ ,

hydroxyl, NH<sub>3</sub> and oxidised organic compounds) play important roles in the nucleation process (Yue et al., 2011; Andreae, 2013; Long et al., 2016). Reche et al. (2011) suggested that the occurrence of SO<sub>2</sub> peaks contributes to midday nucleation bursts as a function of the sources. Kumar et al. (2014) discussed the different conditions for the secondary formation of particles over different types of urban areas. Recent studies have demonstrated the importance of oxidised organic vapours to drive NPF nucleation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and enhance secondary particle growth (Metzger et al., 2010; Donahue et al., 2013). Zhu et al. (2014) demonstrated the importance of secondary organic aerosols (SOAs) to particle growth over urban sites with different levels of pollution.

Volatile organic compounds (VOCs) constitute a fundamental precursor of SOAs and tropospheric ozone (O<sub>3</sub>). Primary organic aerosols originate from biogenic sources (isoprene, terpenes, dimethyl sulphide and dicarboxylic acids) and anthropogenic sources (biomass-burning and traffic), thereafter being emitted directly into the atmosphere. Atmospheric species such as hydroxyl radicals and O<sub>3</sub> play a major role in VOC chemical degradation and the consequent formation of SOAs, which contain polar oxygenated functional groups (Hallquist et al., 2009). Recent studies have confirmed that the SOA yield is dependent on high concentrations of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), which explain the formation of certain SOAs, such as those derived from isoprene degradation (Shilling et al., 2013; Yuan et al., 2013). Another study, carried out in California, showed that vehicular emissions play an important role in the formation of urban SOAs (Ortega et al., 2016). In MASP, biofuels (ethanol and biodiesel) increase the emission of carbonyl compounds, which can be precursors of secondary oxygenated pollutants. In one study conducted in the MASP, Oyama et al. (2015) showed the emission factors for light-duty vehicles, which run on gasohol or ethanol, and for heavy-duty vehicles, which run on biodiesel. The authors found that oxygenated hydrocarbon compounds accounted for a major proportion of the aerosol composition. Those same authors also reported that, during biodiesel combustion, heavy-duty vehicles in the MASP emit greater quantities of volatile nitrogen compounds, which are associated with the NO<sub>x</sub> chemistry, than light-duty vehicles in the MASP. Wallington et al. (2016) showed that engine calibration is a determinant of NO<sub>x</sub> emissions, which are higher from biodiesel-burning vehicles. The use of biofuels has introduced new challenges for the description of atmospheric chemistry, by increasing the emissions of carbonyl and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs,

including those containing nitrogen and those that are oxygenated), as shown by Karavalakis et al. (2011).

With over 20 million inhabitants, the MASP is the biggest megacity in South America. Therefore, the MASP represents an important city for global-scale atmospheric studies. The MASP fleet comprises more than 7 million vehicles, which constitute one of the main sources of particles, together with a variety of industries and construction activities (IBGE, 2015). To date, there has been only one study measuring and modelling CCN in the MASP (Almeida et al., 2014). In general, there has been a limited number of studies reporting CCN, PNC and PND measurements, comparing Latin American cities with those in Europe and United States in terms of the effects that those properties have on the atmosphere (IPCC, 2013).

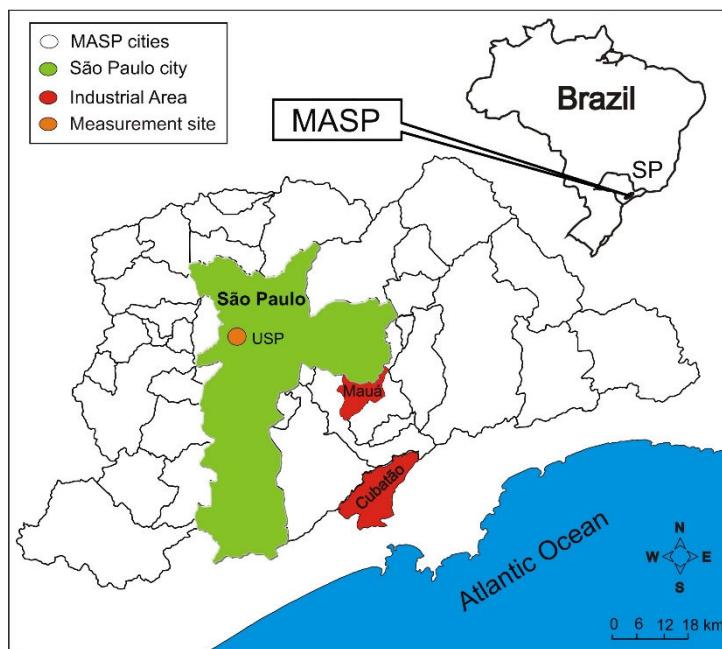
The aim of this study was to evaluate CCN activation properties under the influence of local and remote sources, as well as to identify NPF events. We measured CCN simultaneously with PNC, PND, black carbon (BC) and trace-elements. PND contour plots were constructed in order to identify and classify NPF events. Light detection and ranging (lidar) analyses and Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) analyses (Draxler and Rolph, 2003) were combined with multivariate analysis in the form of positive matrix factorization (PMF) in order to identify air masses from remote sources in the MASP. We evaluated the effects that those air masses associate with local sources and NPF events had on CCN activation properties. To our knowledge, this is the first study evaluating the effects of remote sources and NPF events on CCN activation properties in a megacity in South America.

## 2 Methodology

### 2.1 Site description and meteorological data

The SPMA ( $23.5^{\circ}\text{S}$ ;  $46.6^{\circ}\text{W}$ ) is an urban region encompassing an area of 7946  $\text{km}^2$ , in the south-western region of Brazil (Fig. 1). With over 20 million inhabitants, the MASP is the largest megacity in South America and rank among the ten most populous in the world. The MASP is situated in a sedimentary basin within the state of São Paulo

(the Tietê River valley, which has a mean elevation of 720 m), approximately 45 km north-west of the Atlantic Ocean.



**Figure 1** - Map of Metropolitan Area of São Paulo (MASP). The city of São Paulo proper appears in green. Measurement and sampling sites are located on the campus of the University of São Paulo, represented by an orange circle. The cities of Cubatão and Mauá, both of which comprise large industrial areas appear in red.

The measurements were taken on the rooftop of the *Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas* (IAG, Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences) on the main campus of the University of São Paulo (USP, 23.56°S; 46.73°W), which is situated in the western region of the city. There are two main roads (the Marginal Pinheiros and the Marginal Tietê), approximately 1 km northeast and 4 km north of the sampling site, respectively. During the daytime period (0700–1900 h, local time), those roads have a high mean hourly traffic density (8000 automobiles, 1500 motorcycles, 220 trucks and 90 buses). At night, traffic volume is less than half of what is noted during the day and is dominated by heavy-duty vehicles (mainly trucks), which are not allowed to circulate during the daytime hours. Other important sources of particles in the MASP are construction sites on and near the USP campus and a cement industry about 2 km to the west. The major industrial areas (Mauá and Cubatão) are respectively

located approximately 30 and 45 km to the south-east, the industrial city of Cubatão being located in the coastal region (Fig. 1).

## 2.2 Measurements of CCN

The CCN were counted in a single-column continuous-flow stream-wise thermal gradient chamber (CCN-100; Droplet Measurement Technologies, Boulder, CO, USA). The supersaturated water vapor is generated inside the column centre line (radius, 0.9 mm; length, 360 mm; and wall thickness, 8 mm), which is controlled by the gradient temperature. When the supersaturation (SS) generated is greater than the critical SS, the particle grows to the critical  $D_{act}$ , after which it has the potential to become a cloud droplet. As the activated particles leave the column chamber, those in the 0.75–10  $\mu\text{m}$  size range are counted by an optical particle counter, which employs (OPC) a standard light scattering technique (Roberts and Nenes, 2005).

All samples were collected between 19 August and 3 September 2014. The CCN counter was operated at a flow rate of 0.5  $\text{L min}^{-1}$  with variable supersaturation (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 and 1.0%). Each cycle ( $\sim$ 25 min) corresponds to measurements of all supersaturation, each supersaturation being measured during 5-min; our analysis considered only the data for steady-states upper saturation.

## 2.3 Measurements of size-resolved particles

The PND and PNC were measured with a scanning mobility particle sizer (SMPS, model3936; TSI Inc., St. Paul, MN, USA). The SMPS consists of a differential mobility analyser (DMA, model 3080; TSI Inc.) and a condensation particle counter (CPC, model 3010; TSI Inc.). The DMA separates particles according to their electrical mobility, and the particles that pass through the DMA column are counted by the CPC (Kumar et al., 2010). In the CPC, particles grow into droplets by condensation of alcohol vapour and are then counted by a laser beam.

The aerosol size distribution was measured in the 10–450 nm range, particles being scanned in 22 diameter size bins, with a 5-min time resolution. The gas sample and sheath flow rate were 1.0 and 6.0  $\text{L min}^{-1}$ , respectively. Determining PNCs from the SMPS has been found to result in the undercounting of particles during ambient measurements, mainly due to lower DMA transfer probability or deviation in sampling

and sheath flow rates (Almeida et al., 2014). Another deviation is related to the different diameter size range of particles measured by the SMPS (10–450 nm) and CCN (<10 µm), which can lead to overestimation of AR values, as calculated from the CCN/PNC ratio. A correction factor of 1.3 was applied to the entire data set in order to correct for undercounting during the measurement of PNCs and for overestimation of the AR. That factor was obtained by linear fitting of scatterplot data (CCN versus PNC) with AR values >1.

#### 2.4 Measurements of BC and trace-element species and positive matrix factorisation analysis

A Micro-orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) was used in order to collect particles measuring <0.056, 0.05618, 0.1, 0.18, 0.32, 0.56, 1.0, 1.8, 3.2, 5.6 and 10 µm. The MOUDI selects particles by the size of its orifices and operates with a sampling air flow of 30 L min<sup>-1</sup>. In each stage, the particles larger than the size of micro-orifice were collected on polycarbonate filters (Whatman, 47 mm diameter, 8 µm pore size). The sampling intervals were 12h (0700–1900h and 1900–0700h, local time). After the sampling, the filters were stored in a temperature- and humidity-controlled room for subsequent analysis.

The aerosol mass concentrations were determined gravimetrically before and after the sampling; the filters were weighed on a microbalance with a 1 µg readability (Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA). Elemental concentrations were determined by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer (EDX 700; Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Tokyo, Japan). The spectrometer operates at 5–50 kV and 1–1,000 µA, using a low-power Rh-target tube, and the elemental characteristic X-ray radiation emitted from the aerosol sample is detected with an Si(Li) detector. The spectra obtained were processed and quantified with the Win-QXAS program, available from the International Atomic Energy Agency (<http://www.iaea.org/OurWork/ST/NA/NAAL/pci/ins/xrf/pciXRFdown.php>). We measured BC by optical reflectance with a smoke stain reflectometer (model 43D; Diffusion Systems Ltd, London, UK). Visible light was emitted from a tungsten lamp, and the reflected radiation was detected. The empirical calibration curve that converts the reflected signal to BC concentrations was obtained. The light absorption by the carbonaceous fraction present in atmospheric aerosol is correlated with elemental carbon.

Source apportionment analyses were performed using the PMF model (version 5.0), an operational system from the United States Environmental Protection Agency. The analysis was performed for total concentrations of trace-elements and BC and for average CO concentrations. The number of factors ( $n=4$ ) was adjusted to obtain the best  $Q_{\text{theory}} \approx Q_{\text{robust}}$  and physical validity of the model. Estimation of the goodness of the model fit was achieved by minimal values of  $Q$  and a scaled residual between  $-2$  and  $+2$ , following the recommendations of Reff et al. (2007)

## 2.5 Monitoring of gases and ultraviolet radiation

To determine the importance of the concentrations of certain gases ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{NO}_x$ ) and ultraviolet (UV) radiation on NPF event days, we considered the hourly values of the compounds measured at air quality stations operated by the São Paulo State *Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental* (CETESB, Environmental Protection Agency). The  $\text{O}_3$  and UV radiation were measured at a CETESB station on the USP campus, approximately 500m from the IAG. The  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_x$  data were obtained from four CETESB stations located off of the USP campus: 7 km to the north-west (Osasco); 5 km to the north (Marginal Pinheiros); 10 km to the south-east (Congonhas); and 5 km to the south-west (Taboão da Serra). Those four stations were chosen in order to represent the influence of wind direction on the behaviour of the particulate matter concentrations.

## 2.6 Lidar and trajectory analyses

A Raman lidar system installed at the Brazilian Nuclear and Energy Research Institute, designated Lidar do Município de São Paulo I (MSP-Lidar I, lidar I of the Municipality of São Paulo), approximately 400 m from the IAG site, was employed in order to take independent measurements related to particle extinction profiles and backscatter coefficients, thus determining the particle extinction-to-backscatter ratio, at 532 and 355 nm, respectively. The MSP-Lidar I system belongs to the Latin American Lidar Network (<http://lalinet.org>), a federative coordinated lidar network focused on the vertically-resolved monitoring of the particle optical properties distribution over Latin America (Guerrero-Rascado et al., 2014; Guerrero-Rascado et al., 2016). The MSP-Lidar I system comprises a commercial Nd:YAG laser operating at 355 nm and 532 nm. The output energy per pulse is 400 mJ for 532 nm and 230 mJ for 355 nm, at a repetition rate

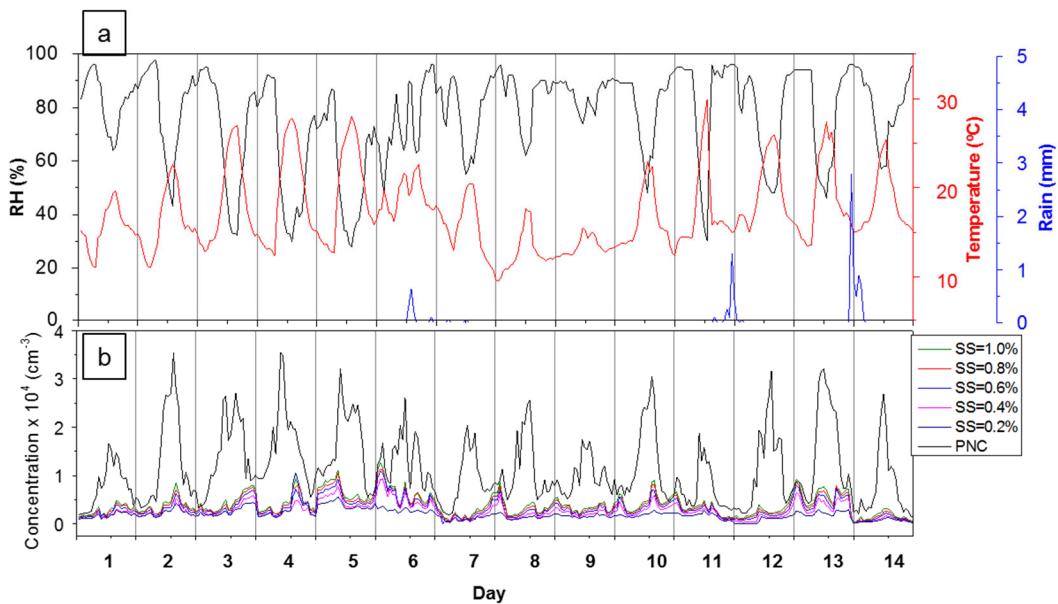
of 10 Hz and pulse duration of 5 ns. Elastic backscatter lidar profiles at 532 nm data and air mass modelling trajectories were used in order to evaluate the relationship that trace-element variability have with sea-salt transport and biomass-burning apportionment. The lidar backscatter profiles can provide information about the vertical distribution of aerosol layers. By combining those data with the air mass trajectories, it is possible to infer the local sources and transport times for the aerosol plumes to arrive at the SPMA. The retrieval of the aerosol optical properties is based on the measurements of the light backscattered by aerosols, which allows us to obtain the aerosol backscatter coefficient ( $\beta_a(\lambda, z)$ , where  $\beta_{aer}$  is the aerosol backscatter and  $z$  is the altitude) at 532 nm. The determination of the vertical profile of the aerosol backscatter and extinction coefficients ( $\alpha_a(\lambda, z)$ ) relies on the lidar inversion technique following the Klett-Fernald-Sasano algorithm (Klett, 1981; 1983; Fernald, 1984, Sasano and Nakane, 1984) under the assumption of the single scattering approximation. To solve the lidar equation requires establishing a relationship between  $\alpha_a(\lambda, z)$  and  $\beta_{aer}(\lambda, z)$ . This is typically achieved by assuming that the aerosol extinction-to-backscatter ratio is independent of altitude that  $(\lambda)=\alpha_{aer}(\lambda, z)/\beta_{aer}(\lambda, z)$ . To derive the appropriate values of the vertical profile of aerosol backscatter coefficient in the lower troposphere, we use an iterative inversion approach that tunes the LR values based on the inter-comparison of the aerosol optical depth (AOD) (Marenco et al., 2002) values derived from the lidar and collocated AERONET - Aerosol Robotic Network sunphotometer data (Holben et al., 1998) or in some cases from Aqua and Terra Satellite Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer (MODIS) data (Remer et al., 2005).

Air masses trajectories are computed using the Global Data Assimilation System (GDAS), an operational system from the National Weather Service National Centers for Environmental Prediction. The GDAS is used as an input in the HYSPLIT model (version 4.8). Forward or backward trajectories are selected on a case-by-case basis, and the model vertical velocity option is chosen (Draxler and Hess, 1998). These trajectories provide the source of air masses arriving at the MASP at different levels (altitudes) and preset time intervals, the coordinates of the IAG, where the instruments are installed, constituting a starting point.

### 3 Results and Discussion

#### 3.1 Meteorological parameters, CCN and PNC

This study was conducted in the winter, when the climate is mostly dry, although three rain events were observed during the study period. Meteorological parameters, PNC and CCN counts are presented in Table 1. As can be seen, the mean temperature was highest on day 5, whereas it was lowest on days 7 and 8, the greatest variation in temperature ( $16.1^{\circ}\text{C}$ ) occurring on day 11. The mean relative humidity (RH) was above 70% on all days except days 4 and 5, when it was 62% and 58%, respectively. The greatest variation in RH occurred on days 3, 4 and 11. Precipitation events were observed in the morning, on day 6, and at night, on days 11 and 13 (Fig. 2a). Figure 2 shows hourly variations in meteorological variables (temperature, RH and precipitation), CCN and PNC. The PNCs were highest between 0700 h and 1900 h, whereas they were lowest between 1900 h and 0700 h (Fig. 2b), hereafter referred to as the daytime and nighttime periods, respectively. During the daytime period, PNCs were elevated, especially during the rush hours, primarily associated with vehicular emissions. However, CCN peaks showed the opposite behaviour, CCN concentrations being higher during the afternoon and the nighttime period. These patterns are discussed further in section 3.4. As expected, periods of precipitation were characterised by lower PNCs and CCN concentrations.



**Figure 2** - Hourly variability in(a) meteorological parameters such as relative humidity (RH), temperature and rainfall, and also for (b) particle number concentration (PNC) and cloud condensation nuclei (CCN) for the studied period. Note that the PNC corresponds to a size distribution of 9–1000 nm, whereas the CCN correspond to a size distribution of 10–2500 nm.

**Table 1** - Daytime data for meteorological parameters (temperature, relative humidity and rain), particle number concentration and cloud condensation nuclei during the period evaluated (19 August to 3 September, 2014). Peak diameter was calculated by size distribution mode. The last column, represent periods with NPF events and remote sources influence on MASP atmosphere.

Day	Date	Temperature	RH (%)	Rain	PNC ( $\text{cm}^{-3}$ )	D <sub>p</sub> (nm)	Cloud Condensation Nuclei (mean $\pm$ SD)			Remote Source* and NPF		
		mean (range)	mean (range)	(mm)	mean $\pm$ SD	(range)	SS = 0.2%	SS = 0.4%	SS = 0.6%			
1	Tue 8/19/14	15 (11 - 20)	83 (64 - 96)	0.0	7654 $\pm$ 4582	1874 - 16607	50	1688 $\pm$ 569	1809 $\pm$ 624	2270 $\pm$ 830	2555 $\pm$ 965	2811 $\pm$ 1029
2	Wed 8/20/14	16 (11 - 23)	80 (43 - 98)	0.0	13086 $\pm$ 8242	3335 - 35398	4.5	2240 $\pm$ 780	2385 $\pm$ 961	2969 $\pm$ 1191	3431 $\pm$ 1371	3770 $\pm$ 1611
3	Thu 8/21/14	18 (13 - 27)	70 (32 - 95)	0.0	14133 $\pm$ 7647	3360 - 27144	54	2683 $\pm$ 1019	3082 $\pm$ 1451	3726 $\pm$ 1715	4201 $\pm$ 1831	4562 $\pm$ 1933
4	Fri 8/22/14	19 (12 - 28)	62 (30 - 92)	0.0	15921 $\pm$ 7935	5529 - 35508	73	3368 $\pm$ 2664	2487 $\pm$ 1034	3208 $\pm$ 1512	3699 $\pm$ 1766	3960 $\pm$ 1890
5	Sat 8/23/14	20 (13 - 28)	58 (28 - 87)	0.0	15923 $\pm$ 7644	5595 - 32061	72	3889 $\pm$ 752	4708 $\pm$ 1309	5633 $\pm$ 1588	6296 $\pm$ 1800	6860 $\pm$ 1894
6	Tue 8/26/14	19 (16 - 23)	76 (48 - 96)	1.3	13091 $\pm$ 4965	5758 - 26105	92	2765 $\pm$ 411	5135 $\pm$ 1908	5961 $\pm$ 2242	6343 $\pm$ 2336	6678 $\pm$ 2522
7	Wed 8/27/14	15 (10 - 20)	79 (55 - 93)	0.1	8627 $\pm$ 4965	1924 - 20416	50	1103 $\pm$ 549	1444 $\pm$ 954	1822 $\pm$ 1304	2229 $\pm$ 1405	2507 $\pm$ 1592
8	Thu 8/28/14	13 (10 - 18)	84 (62 - 96)	0.0	11313 $\pm$ 6449	4920 - 25556	42	1432 $\pm$ 438	2103 $\pm$ 1181	2672 $\pm$ 1388	3117 $\pm$ 1536	3538 $\pm$ 1702
9	Fri 8/29/14	13 (12 - 16)	85 (74 - 91)	0.0	9873 $\pm$ 3751	5170 - 17513	37	1609 $\pm$ 275	2201 $\pm$ 529	2747 $\pm$ 723	3146 $\pm$ 823	3444 $\pm$ 861
10	Sat 8/30/14	16 (12 - 22)	80 (48 - 94)	0.0	12601 $\pm$ 8315	4486 - 30528	53	1945 $\pm$ 384	3144 $\pm$ 1142	3856 $\pm$ 1380	4304 $\pm$ 1632	4734 $\pm$ 1743
11	Sun 8/31/14	18 (14 - 30)	83 (30 - 96)	2.2	7078 $\pm$ 4543	2781 - 18794	63	1573 $\pm$ 679	2144 $\pm$ 998	2525 $\pm$ 1159	2800 $\pm$ 1277	3036 $\pm$ 1366
12	Mon 9/1/14	19 (15 - 26)	75 (48 - 95)	0.1	11014 $\pm$ 8580	2196 - 31674	38	782 $\pm$ 661	1315 $\pm$ 1011	1959 $\pm$ 1273	2336 $\pm$ 1263	2757 $\pm$ 1510
13	Tue 9/2/14	19 (14 - 27)	79 (46 - 96)	3.6	14842 $\pm$ 10075	2294 - 32152	67	2138 $\pm$ 661	3861 $\pm$ 1564	4718 $\pm$ 1922	5281 $\pm$ 2073	5757 $\pm$ 2135
14	Wed 9/3/14	18 (15 - 25)	80 (57 - 96)	2.2	7713 $\pm$ 7303	1347 - 26928	29	609 $\pm$ 328	727 $\pm$ 428	981 $\pm$ 580	1237 $\pm$ 701	1523 $\pm$ 834
<b>Mean</b>		<b>17 (10 - 30)</b>	<b>79 (28 - 98)</b>	<b>0.9</b>	<b>11634 <math>\pm</math> 3077</b>	<b>1347 - 35508</b>	<b>55</b>	<b>1987 <math>\pm</math> 942</b>	<b>2610 <math>\pm</math> 1264</b>	<b>3218 <math>\pm</math> 1435</b>	<b>3641 <math>\pm</math> 1512</b>	<b>3996 <math>\pm</math> 1572</b>

RH – relative humidity; PNC – particle number concentration; D<sub>p</sub> – peak diameter; NPF – new particle formation; SS – supersaturation; SD – standard deviation.

\* Vehicular traffic is considered the main source during daytime period in all days.

A - Days with NPF events

Remote source apportionment

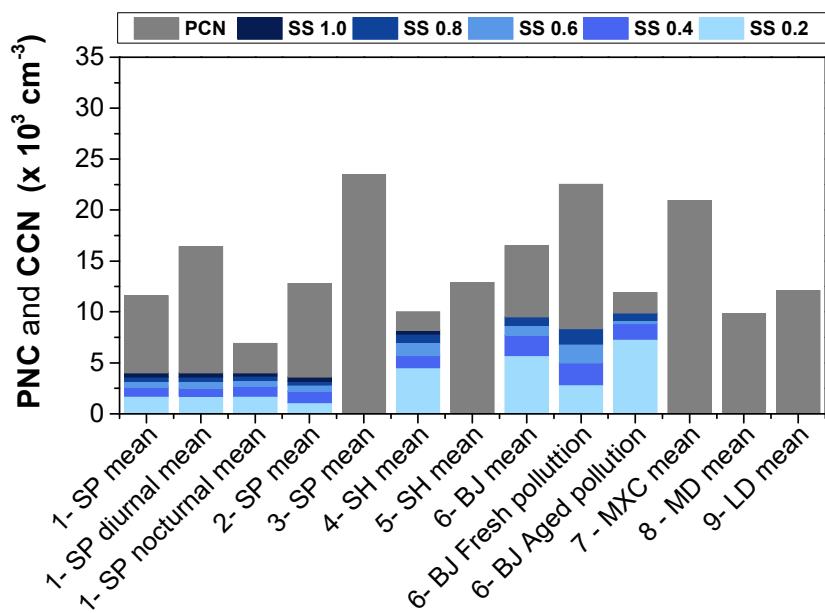
B - Sea-salt + Industrial  
C - Biomass burning  
+ Vehicular

To eliminate possible interference with the data analysis, we excluded CCN and PNC values for the periods of precipitation. The diameter peaked at less than 100 nm and presented a mean value of approximately 55 nm for all days. The mean peak diameter was highest (92 nm) on day 6 and lowest (29 nm) on day 14, characterising Aitken mode (25-100 nm) (Dal Maso et al., 2005). The mean PND was 44 nm and 62 nm for the daytime and for nighttime periods, respectively, the difference being attributed to the high PNCs during the morning hours. The particle size distributions and NPF events are discussed in the next section.

To compare our PNC and CCN values with those of other studies, we plotted our results against the results of recent studies conducted in other urban regions (Fig. 3 and Table S1 on Supplementary Information). The PNCs were higher during the daytime period than during the nighttime period, whereas, CCN concentrations were comparable between the two periods. The higher PNCs during the daytime period were expected, given the increased emission of pollutants from local sources such as vehicular traffic. However, the fact that CCN concentrations did not vary significantly between the nighttime and daytime periods indicates that CCN formation was more efficient during the nighttime period. In a study conducted in Beijing, Gunthe et al. (2011) reported similar behaviour for fresh pollutant emissions and regional aged pollution, the latter presenting higher efficiency for CCN formation, as evidenced by lower PNCs and higher CCN concentrations (Fig. 3). Those observations are supported by Köhler theory predictions, related to the greater efficiency of larger particles in CCN formation, which is extensively discussed in section 3.4.

The overall mean PNC and CCN values obtained in the present study were similar to those observed by Almeida et al. (2014) for the MASP during October 2012. However, our PNC values were lower than those reported for the MASP by Backman et al. (2012) for October 2010 and January 2011 (Fig. 3). This variability can be attributed to different meteorological conditions, seasonal differences and the decrease in SO<sub>2</sub> emissions associated with the recently mandated reduction in sulphur concentrations in diesel fuel (Kumar et al., 2016; CETESB, 2015). In a study conducted in Shanghai, Leng et al. (2013) reported PNC values similar to those obtained for the SPMA in the present study, although the CCN concentrations reported by those authors were higher; that might be related to the coastal environment, which increases the concentrations of most soluble compounds, such as ionic species (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, K<sup>+</sup>), in the aerosol chemical

composition. Our results showed PNC values similar to those observed for London and Madrid (Reche et al., 2011; Gómez-Moreno et al., 2011, respectively) (Fig. 3). In these three urban areas (London, Madrid and the MASP), transport emissions constitute the main pollution source and there are light industries around urban regions. London and Madrid have higher population densities than does the MASP. However, the vehicle fleet in the MASP is larger than is that in any of the other urban regions evaluated, although Madrid has the highest vehicle/inhabitant ratio and the highest proportion of diesel-powered vehicles (~50%).



**Figure 3** - Comparison between particle number concentration (PNC) and cloud condensation nuclei (CCN) values obtained in this study and in previous studies. All studies were carried out at urban background monitoring sites, where measurements were made on rooftops of buildings located some kilometres from the downtown areas. In the case of Toronto, the measurements were carried in the downtown area of the city. Detailed information is available on Supplementary Information in Table S1.

SP – São Paulo; SH – Shanghai; BJ – Beijing; MXC – Mexico City; MD – Madrid; LD – London; 1 –the present study; 2 –Almeida et al. (2014); 3 –Backman et al. (2012); 4 –Leng et al. (2013); 5 – Peng et al. (2014); 6 –Gunthe et al. (2011); 7 – Kalafut-Pettibone et al. (2011); 8 – Gómez-Moreno et al. (2011); 9 –Reche et al. (2011).

With a population of over 20 million, Mexico City is the largest megacity in North America. Although comparable to the MASP, the mean PNC for Mexico City in 2006 was double that reported for the 2012–2014 period in the MASP (Kalafut-Pettibone et al., 2011; Almeida et al., 2014; This study). Nevertheless, the mean PNC reported for Mexico City was similar to that observed for 2010 in the MASP (Backman et al., 2010).

As previously mentioned, the lower PNCs in the MASP can be attributed to legislation that mandated a reduction in the concentration of sulphur in diesel fuel. The CETESB reported a ~10% reduction in the emission of particulate matter from diesel-powered vehicles between 2010 and 2015. In the MASP, such vehicles emitted 26% of all particulate matter attributed to anthropogenic sources during 2015 (CETESB 2016). In the case of Mexico City, 50% of all particulate emissions in 2006 were from diesel-powered vehicles (Kalafut-Pettibone et al., 2011).

### 3.2 Daytime PND variability and NPF events

Figure 4a shows the variability in UV radiation intensity, as well as in the concentrations of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_x$ . The gaseous concentrations measured at the four CETESB stations were selected according to the direction of the prevailing winds. For the most part, the daytime periods presented high UV intensity ( $\sim 30 \text{ W m}^{-2}$ ) and  $\text{O}_3$  concentrations ( $80\text{--}100 \mu\text{g m}^{-3}$ ). On days 4, 5, 6, 12 and 14,  $\text{NO}$  and  $\text{NO}_x$  concentrations were elevated (100–420 ppb), which was mainly associated with vehicular emissions and prevailing winds from the north-west and north-east. The Marginal Pinheiros and Marginal Tietê roadways are approximately 1 km and 4 km, respectively, from the sampling site. In 2014, approximately 80% of total  $\text{NO}_x$  emissions in the MASP were attributed to vehicular traffic (CETESB, 2015). Figure 4.35a also shows that the higher  $\text{O}_3$  concentrations were preceded by  $\text{NO}_x$  peaks. This pattern was expected, given the chemical reactions that occur between  $\text{NO}_x$  and VOCs in the presence of UV radiation, which induces photochemical activity and the formation of secondary pollutants such as  $\text{O}_3$  and SOAs (Monks et al., 2015).

Sulphate and nitrate compounds, which are formed by  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$  precursors, are important components of the nucleation process. The  $\text{SO}_2$  concentrations measured at CETESB stations were plotted according to wind direction in order to represent air masses arriving at the measurement site (Fig. 4a). The highest concentrations of  $\text{SO}_2$  were associated with winds from the south-east (Congonhas station), whereas winds from north were associated with lower  $\text{SO}_2$  concentrations. To the south-east, there are two large industrial areas that represent an important source of  $\text{SO}_2$  (Fig. 1). During 2014, industrial activities accounted for 56.9% of the sulphur oxides emitted in the MASP. The  $\text{SO}_2$  transport from industrial areas is supported by some studies, which showed that marine

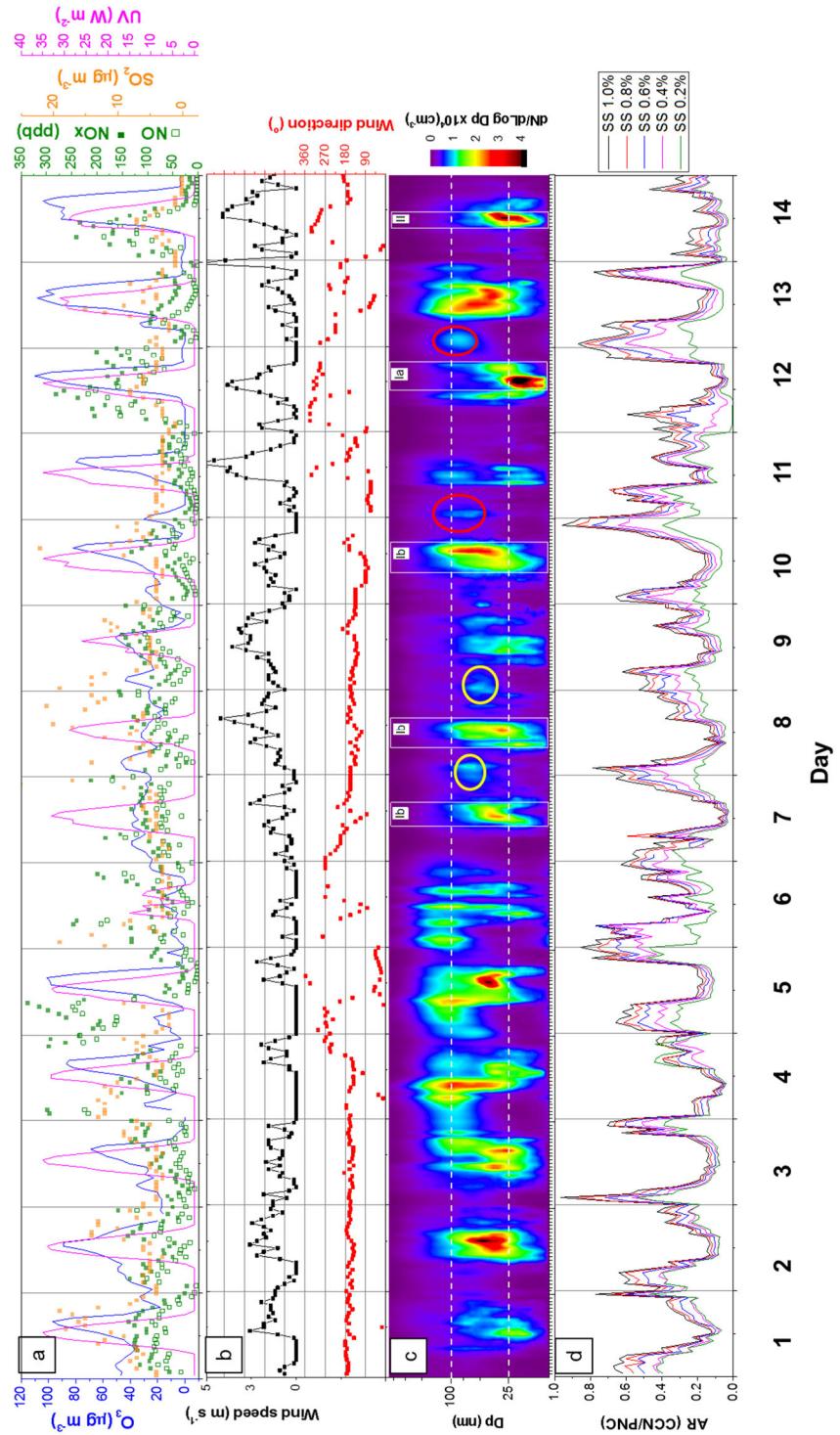
air masses and industrial emissions from Cubatão reached the MASP. Sea-salt transport is further discussed in the next section, based on the PMF and trajectory analyses.

In order to identify NPF events, we adopted the following requirements described by Dal Maso et al. (2005), which have been extensively employed in other studies (Backman et al., 2012; Betha et al., 2013; Ma and Birmili, 2015): a distinctly new particle mode (nucleation mode, particle diameters  $<25$  nm) must appear in the size distribution; and the new mode must present a duration of several hours and show growth over time. These requirements were complemented by Ma and Birmili (2015), who stated the following: a sudden increase in PNC, above nighttime background concentration, must occur in nucleation mode; the burst must be sustained for a minimum of 1 h; and a decrease in the concentration of the nucleation mode particles is expected at end of day.

Dal Maso et al. (2005) identified two classes of NPF events, the first of which is divided into two subclasses: (Ia) a clear and pronounced particle formation event, followed by particle growth; (Ib) a particle formation event in which particle growth can be observed from the nucleation, although without a clear nucleation burst; and (II) a particle formation event in which particle growth from nucleation mode cannot be determined.

The contour of the PNDs was plotted in order to identify and classify NPF event days (Fig. 4c). An NPF event meeting all of the requirements described above was observed on day 12. The nucleation burst presented a duration of 3h, followed by particle growth until the beginning of the nighttime period, when a brief decrease in the concentration was observed. An NPF event occurring on day 14 was classified as class II because there was no significant particle growth after nucleation. That event presented nucleation bursts similar to those observed in Singapore by Betha et al. (2013) and in Brisbane, Australia, by Cheung et al. (2011). Those authors associated the events with winds from industrial areas, which carried large quantities of  $\text{SO}_2$  and VOCs. There were also NPF events on days 7, 8 and 10, all of those events being categorised as class Ib, clearly showing particle growth throughout the daytime period. On those days, moderate to high concentrations of  $\text{SO}_2$  ( $5\text{--}20 \mu\text{g m}^{-3}$ ) were observed at the Congonhas station, which suggests that the nucleation process began near that station, followed by the detection of particle growth at the USP station. Backman et al. (2012) observed similar class Ib events in the MASP.

**Figure 4** - Hourly variability for (a) UV radiation, together with concentrations of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{O}_3$ ; (b) wind direction and speed; (c) particle number distribution (yellow and red circles indicate conditions of low- and high- $\text{O}_3$  concentrations, respectively); and (d) activation ratio (AR), representing the cloud condensation nuclei/particle number concentration (CCN/PNC) ratio. UV radiation data, as well as the concentrations of  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$  and  $\text{NO}_2$ , were provided by the São Paulo State Environmental Protection Agency.

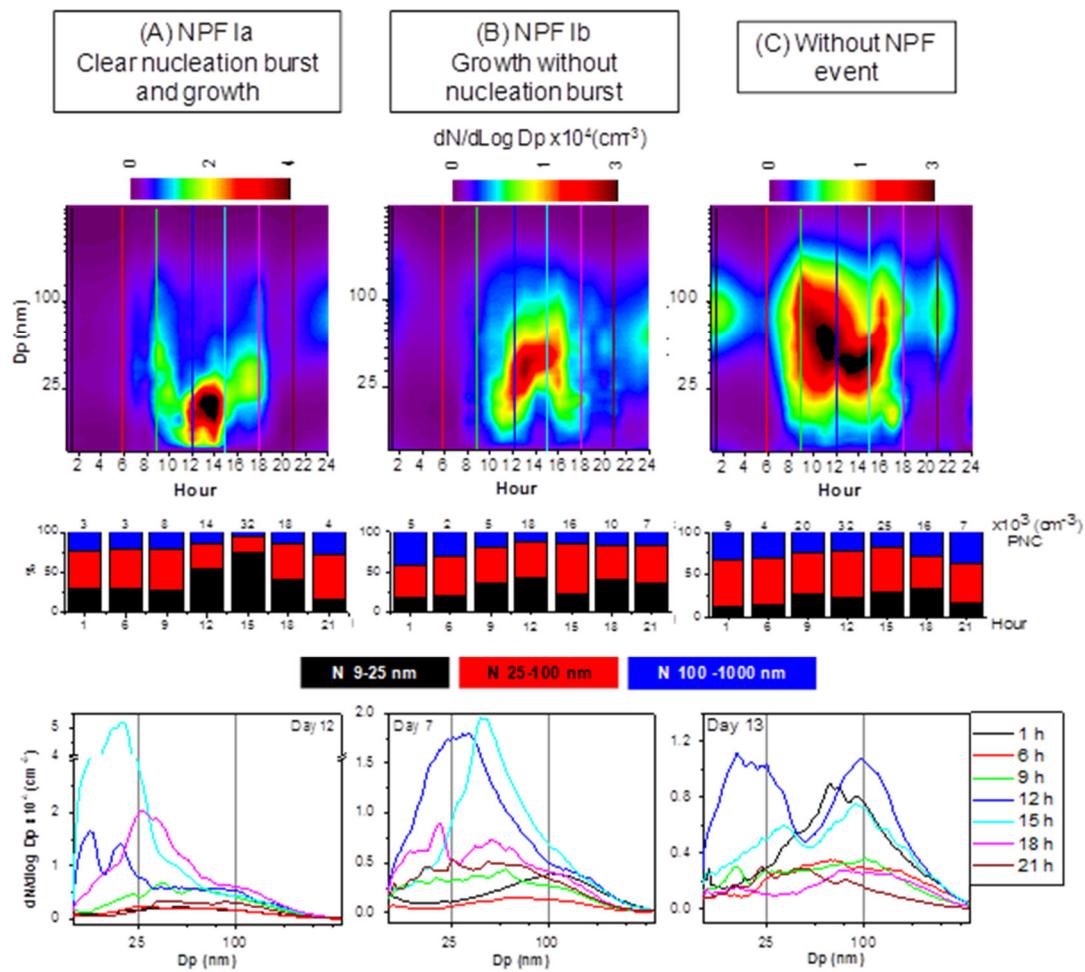


The nucleation of primary aerosol occurs near local sources such as vehicular and industrial emissions. No nucleation events of that type were detected in the present study because of the distance between the sources and measurement site. However, five different secondary aerosol NPF events were identified. The class Ia and II events were mostly associated with high concentrations of NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub>, as well as with photochemical activity, whereas the class Ib events were characterised as NPF passing through the measurement site only after the initiation of the event. The impact that those NPF events have on the AR (Fig. 4d) and on D<sub>act</sub> are discussed in section 3.4.

As previously mentioned, O<sub>3</sub> plays a fundamental role in SOA formation via VOC oxidation, its concentrations being indicative of the efficiency of the photochemical process (Sorribas et al., 2015). However, after the nucleation process, SOAs drive particle growth to larger sizes, primarily by condensation of non-volatile molecules (Pierce et al., 2012; Donahue et al., 2013). In addition, the particle growth rate is the most important factor in determining the extent to which new particles become CCN during NPF events (Leng et al., 2013). As can be seen in Figs. 4a and c, the NPF events observed on days 7 and 8 occurred at low O<sub>3</sub> concentrations, whereas those observed on days 10, 12 and 14 occurred at high O<sub>3</sub> concentrations. To assess the importance of photochemical activity and SOA production to particle diameter and to the AR, we plotted NPF events under low and high O<sub>3</sub> concentrations (Fig. S1 on Supplementary Information). As expected, particles formed during low-O<sub>3</sub> NPF were smaller than were those formed during high-O<sub>3</sub> NPF (Fig. 4c). In addition, the AR was higher for the particles formed during high-O<sub>3</sub> NPF than for those formed during low-O<sub>3</sub> NPF. That is in agreement with the findings of studies predicting or demonstrating the efficiency of SOA condensation in inducing particles to become CCN (Pierce et al., 2012; Riipinen et al., 2011)

We drew PND contour plots in order to evaluate particle nucleation and growth progression during NPF events of the various classes and even on non-NPF event days. The proportional distribution of hourly PNCs in three modes (nucleation, Aitken and accumulation (100-1000 nm)) was also plotted, as were the hourly PNDs (Fig. 5). The NPF event on day 12 showed a nucleation burst between 1000 h and 1500 h (Fig. 36a), which was confirmed by the fact that the proportion of particles in nucleation mode was higher (>50%) during that period than at any other time on that day. The particle growth in subsequent hours was accompanied by an increase in the proportion of particles in Aitken mode, as can be noted in the hourly PNCs and PND (Fig. 5a).

The class Ib NPF events showed characteristic particle growth after midday, with probable occurrence of a nucleation event, which was not observed between 1000 h and 1200 h. That particle growth was also detected by a higher PNC (63%) of Aitken mode at 1500 h and an increase in peak diameters between 1200 h and 1500 h (Fig. 5b). It is noteworthy that the proportion of particles in Aitken was high (>45%) for most hours on the three selected days, which indicates a continuous increase in the size of primary and new particles. This observation is supported by the fact that the local traffic presents constant emissions, with high density during the daytime period and low density during the nighttime period, which agrees with the total PNC values shown in the hourly frequency graphics (Fig. 5).



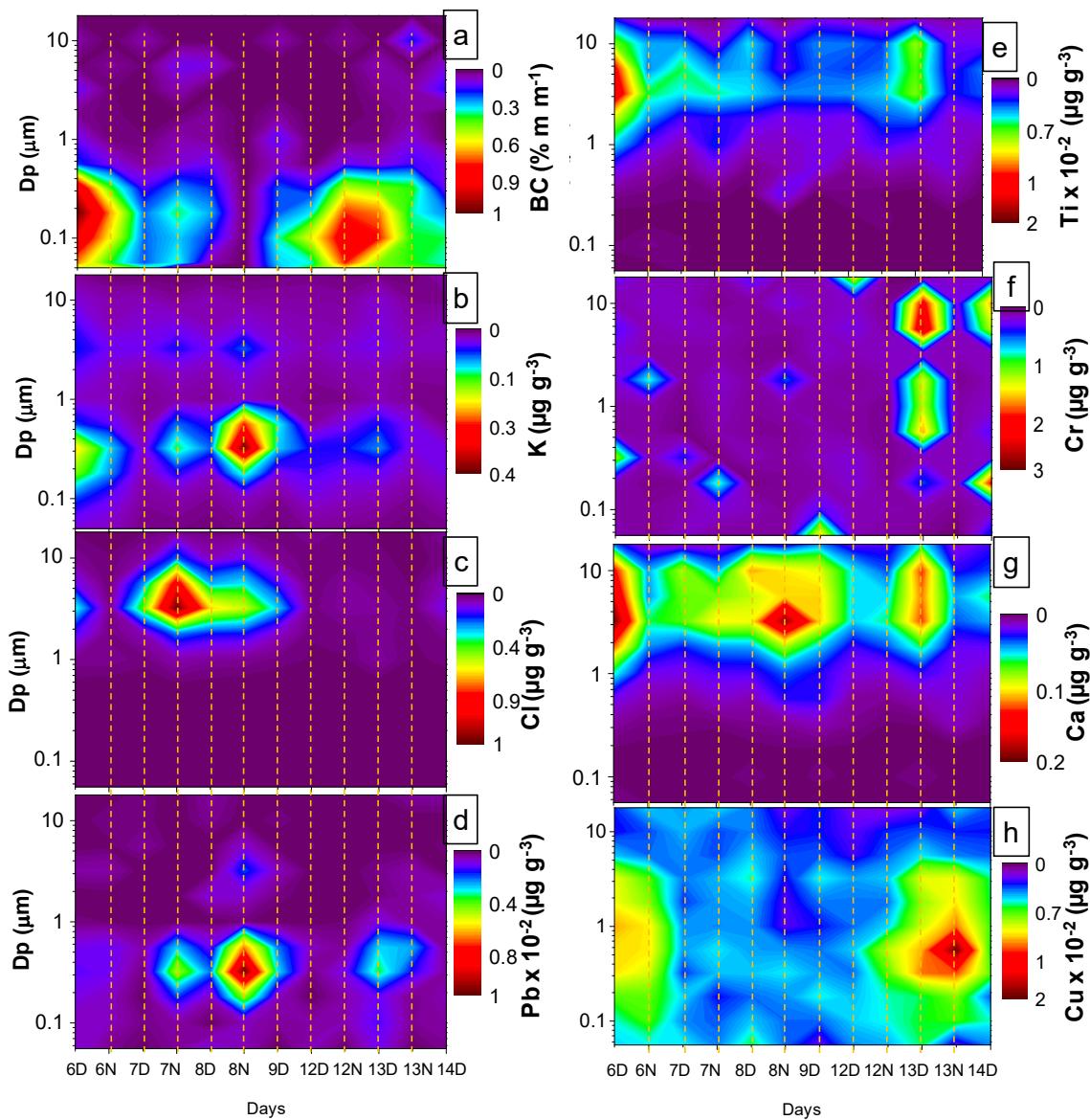
**Figure 5** - Particle number distribution (PND) contour plots for days with (a) new particle formation (NPF) events categorised as class Ia; (b) class Ib NPF events; and (c) no NPF events. The hourly bars show the proportions of particle number concentrations (PNCs) in three modes (nucleation, Aitken and accumulation) and hourly line graphs show PND distribution. Selected hours were marked on the PND contour plots in order to compare them with the hourly PND line graphs.

### 3.3 Apportionment of vehicular traffic, biomass-burning and sea-salt from remote sources

A combination of lidar, HYSPLIT trajectory, size-distributed chemical composition and PMF analysis (Na, Ni, Cr, Ca, Ti, K, Cl P, Fe, Mn, Pb, Cu, Zn, S and BC) analyses were used in order to apportion the contribution of sea-salt and biomass-burning within the air masses arriving at the MASP. Over the past 30 years, various studies conducted in the MASP have employed receptor modelling and aerosol chemical composition analysis in order to identify the main sources of atmospheric pollutants (Bouéres and Orsini, 1981; Andrade et al., 1994; Castanho and Artaxo, 2001; Sanchez-Ccoyllo and Andrade, 2002; Sanchez-Ccoyllo et al., 2008; Andrade et al., 2012). Those studies have determined that vehicular traffic account for 50–60% of fine particles, thus constituting the main source, followed by oil boilers (accounting for 20–40%), road dust (accounting for 10–30%), industrial emissions (accounting for 10–20%), biomass-burning (accounting for 10–20%) and construction activities (accounting for ~10%). Some studies carried on in the MASP evaluated the elemental profiles of the principal urban pollution sources, characterising observed elements such as Mn, Pt, Ni, Cu, Cr and Zn as markers of gasoline and alcohol emissions (Silva et al., 2010). Diesel burning by heavy-duty vehicles is associated mainly with BC and S. Suspended road dust, characterised inside and outside road tunnels, has been found to be comprise BC, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti and S, which denotes a mixture of soil, pavement abrasion, tire wear, brake wear and vehicular emission (Hatem and Andrade 2016). In a general approach, other studies found BC to be related to biomass-burning; Na and Cl to be related to sea-salt contribution; and Fe, Cu, Zn, Cr, Pb and Ni to be related to industrial emissions (Bzdek et al., 2012; Calvo et al., 2013; Taiwo et al., 2014).

Figure 6 shows the mass size distributions of trace elements from MOUDI membrane samples for different periods. The concentrations of BC were high (~0.9%) on days 6, 12 and 13 (Fig. 6a), whereas they were intermediate (~0.4%) on days 7, 8, 9 and 14. The concentrations of Cl, K and Pb were high on days 8 and 9 (Fig. 6b–d), and the concentration of K was intermediate (~0.2  $\mu\text{g cm}^{-3}$ ) on day 6. The elements Ti, Cr, Ca and Cu showed intermediate concentrations for most days, with peaks on days 6 and 12 (Fig. 6e–h). In order to assess the source apportionment of aerosol mass concentration, a PMF analysis was applied to trace-element, BC and carbon monoxide (CO) concentrations. The CO is an important marker associated with vehicular emissions in

urban areas, its concentrations being measured at the Marginal Tietê. Our analysis showed that vehicular traffic had a great influence on all days, mainly during the daytime, and vehicular emissions + biomass-burning had an influence only on days 6, 12 and 13, whereas sea-salt + industrial emissions had an influence only on days 7 and 8 (Figure S4 in the Supplementary Information).



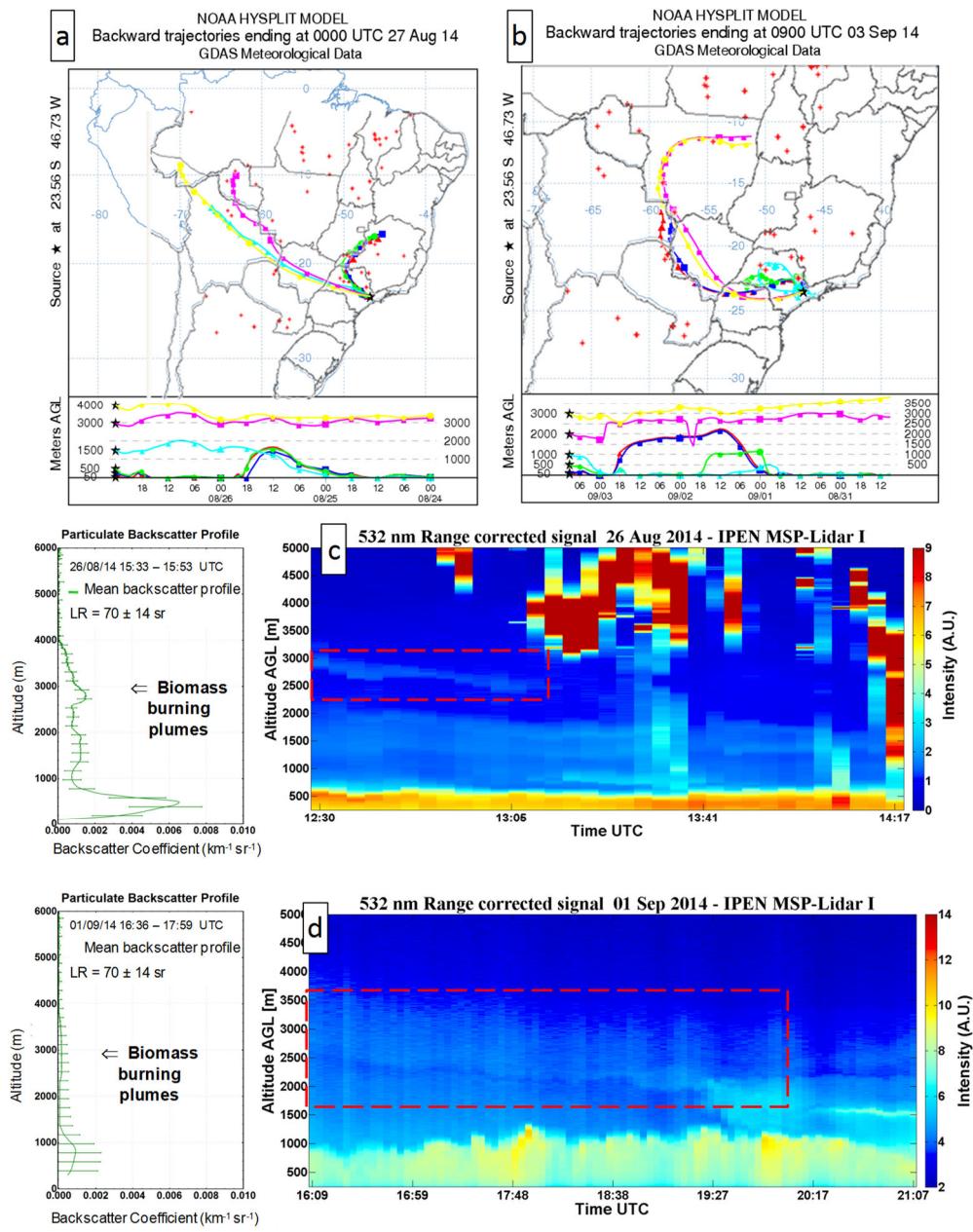
**Figure 6** - Mass size distribution of elemental concentrations of aerosol samples collected by Micro-orifice Uniform Deposit Impactor (a–h) during the daytime period (0700–1900 h) and nighttime period (1900–0700 h), represented by D and N, respectively. All sampling days were weekdays.

Various studies have identified vehicular traffic as the main local pollutant source in MASP. The contribution of vehicular traffic is higher during the daytime and lower during the nighttime. Some species, such as Cr, Ti, Cu and BC, are frequently used as markers for vehicular traffic (Andrade et al., 2012). In this study, those compounds showed a strong correlation with CO during daytime. We also observed that BC and Cu correlated strongly with CO during nighttime, as illustrated in Figure S5 (Supplementary Information). In addition, the strong correlation between vehicular traffic marker species and CO confirms that vehicular traffic was the predominant daytime source on all days. The strong correlation of BC and Cu with CO at nighttime can be related to vehicular emission + biomass-burning events, as demonstrated by the PMF analysis.

Figures 7c, d present the vertical profile for two measurement days obtained with the MSP-Lidar I system. On day 6, several thin aerosol plumes were detected above the planetary boundary layer (PBL). According to the range-corrected lidar signal (Fig. 7c), most of the aerosol load in the atmosphere is concentrated inside the PBL, approximately 500 m above ground level (AGL). However, several aerosol layers can clearly be seen above the PBL, at 1000–2000 m AGL, and a thin aerosol layer can be seen at approximately 3000 m AGL. The mean aerosol backscatter profile at 532 nm (Fig. 7c), retrieved applying the Klett inversion method, as previously described, showed a peak of  $0.006 \text{ km}^{-1}\text{sr}^{-1}$  at approximately 500 m AGL, representing all aerosol trapped inside the PBL, and another peak of  $0.0018 \text{ km}^{-1}\text{sr}^{-1}$  at approximately 2800 m AGL. The mean aerosol vertical profile at 532 nm clearly shows a backscatter signal from aerosol plumes up to 4000 m AGL, which would typically be from a source outside the MASP.

When the lidar data were analysed by tuning the LR values based on the inter-comparison of the MODIS-derived AOD, a mean lidar ratio of  $70\pm14$  sr was obtained, which is within the range associated with absorbing particles from biomass-burning (Müller et al., 2007; Baars et al., 2015). The air mass backward trajectories simulated using the HYSPLIT model (Fig. 7a) strengthens the hypothesis that aerosol from biomass-burning was transported from the northern and central-west portion of Brazil, where there were several fire focus, reaching higher levels and being transported to the MASP at altitudes of 3000–4000 m AGL. The same pattern was found for day 12 (Fig. 7d) and 13 (Fig. S6, in the Supplementary Information), when thin aerosol plumes were

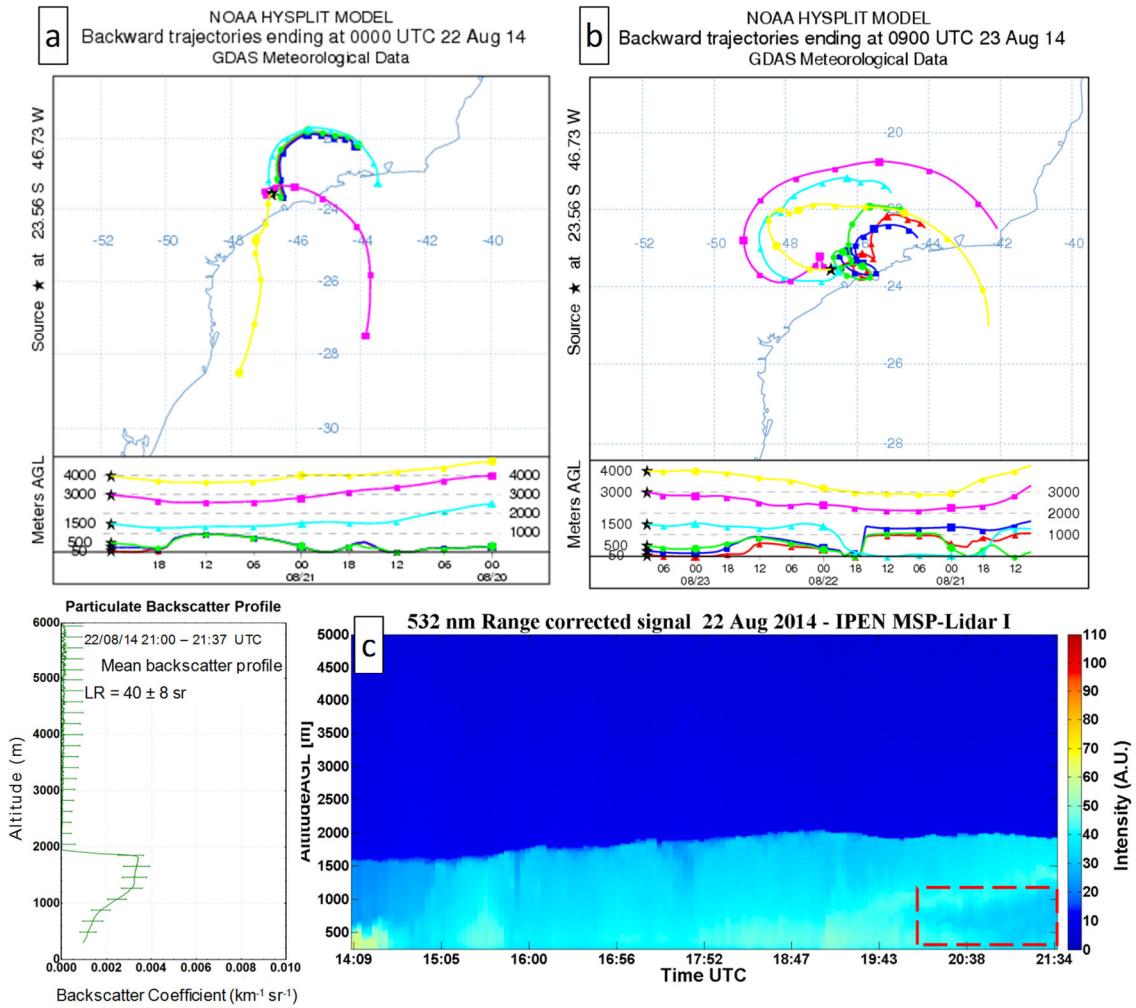
also detected above the PBL, at 2400–4000 m AGL, as can be seen in the mean backscatter profile (Fig. 7d).



**Figure 7** - Trajectory and lidar analyses for days with biomass-burning events. (a,b) Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) trajectory models and biomass-burning events for days 6, 7, 12, 13 and 14. (c,d) The particulate backscatter profile and lidar analyses for days 6 and 12, when the prevailing wind was from the north or north-east, where most biomass-burning events occur. The biomass-burning plumes were detected by lidar and Geostationary Operational Environmental Satellite. NOAA – (United States) National Oceanic and Atmospheric Administration; GDAS – Global Data Assimilation System; AGL – above ground level; IPEN – *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares* ([Brazilian] Nuclear and Energy Research Institute); MSP-Lidar I – Lidar I of the Municipality of São Paulo; LR – lidar ratio.

The mean lidar ratio for this case was also  $70\pm14$  sr, again associating the plumes with a biomass-burning aerosol type. Air masses trajectories (Fig. 7b) indicated that plumes detected at the MASP by the lidar system had been transported from the central-west portion of the country and had travelled across regions with several fire focus. The lidar data analyses were in agreement with the PMF analysis and size distribution of elemental concentrations in samples collected by MOUDI on days 6, 12 and 13, when high concentrations of BC were observed. In addition, the higher variability of Cu, Cr, Ni and CO concentrations on those days, obtained in the PMF analysis, indicates an association between biomass-burning and vehicular emissions.

Previous studies have shown the contribution of sea-salt to the aerosol profile in the MASP (Andrade et al., 1994; Castanho and Artaxo, 2001; Vara-Vela et al., 2016). As can be seen in Fig. 8b, the prevailing wind direction was from the south-east during the nighttime period on days 7 and 8, which is in line with the low-altitude air mass trajectories shown in Fig. S2 in the Supplementary Information; the higher concentrations of Na and Cl indicate sea-salt transport from the coastal region, as evidenced by the increased Pb concentrations on those days. Normally, Pb is linked to emissions from anthropogenic sources, mainly industrial emissions, as the contribution from fuel burning has decreased substantially after the ban on Pb in gasoline fuels. Using Pb isotopic signatures, Gioia et al. (2010) demonstrated by aerosols from the Cubatão industrial area arrive at the MASP when south-east wind predominates. As can be seen in Fig. 1, Cubatão is located in the coastal region, corroborating the sea-salt transport. Figure 8c shows the range-corrected signal of the MASPMSP-Lidar I system in the atmosphere throughout day 4. Between 2030h UTC and 2213h UTC, signal attenuation was detected at 500–1000 m AGL, which is associated with the intrusion of clean air at the PBL of the MASP. Typically, such intrusion is related to sea breeze transported to MASP (Rodrigues et al., 2013). The mean backscatter profile showed the presence of aerosol only within the PBL, where a smaller aerosol backscatter signal could be seen between 300 m and 1200 m AGL, associated with the clean air region inside the PBL. The mean lidar ratio for this measurement was  $40\pm8$  sr, which is within the range associated with the urban aerosol type (Baars et al., 2015). These observations are corroborated by the PMF analysis, which shows sea-salt + industrial emissions contribution for days 7 and 8 associated to Na, Cl, Pb, Fe, Zn and S.



**Figure 8** - Trajectory and lidar analyses for days with sea-salt apportionment. (a,b) Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) trajectory models for days 3, 4 and 5. (c) Particulate backscatter profile and lidar analyses for days 3 and 4, when the prevailing wind was from the south, south-east or south-west (i.e. from the Atlantic Ocean and coastal regions). Sea-salt plumes were detected by lidar analysis on day 4, although higher confidence interval concentrations were observed on days 7 and 8. NOAA – (United States) National Oceanic and Atmospheric Administration; GDAS – Global Data Assimilation System; AGL – above ground level; IPEN – *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares* ([Brazilian] Nuclear and Energy Research Institute); MSP-Lidar I – Lidar I of the Municipality of São Paulo; LR – lidar ratio.

In summary, sea-salt air masses arriving at the MASP were observed during the nighttime period on three of the days evaluated. During the nighttime periods of days 4, sea-salt events were observed by lidar, whereas they were identified by the PMF analysis using trace-element concentration during the nighttime period of days 7 and 8. Throughout the year, sea breezes arrive at the MASP in the afternoon and evening (Oliveira et al., 2002; Freitas et al., 2007). In the present study, plumes generated from

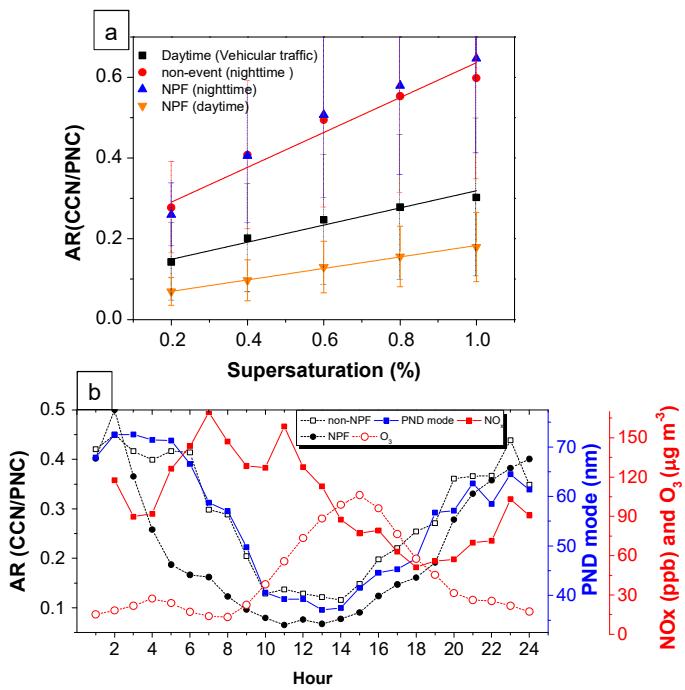
biomass-burning were detected by lidar and PMF analysis on days 6 and 12 and 13, being associated to vehicular traffic with an increase in BC and CO on those specific days. In Brazil, numerous biomass-burning events occur every year from July to November, mainly in the central and northern regions of the country. However, many such events, associated with agricultural activities, occur within the state of São Paulo throughout the year (Kumar et al., 2016). All focus fire, as shown in figures 7a, b, were identified from Geostationary Operational Environmental Satellite images. In addition, vehicular traffic predominance during daytime could be observed, in line with several source apportionment studies carried out in MASP.

### 3.4 Effects of vehicular traffic, remote sources and NPF events on CCN activation properties

The mean AR values were  $0.22\pm0.05$  (at 0.2%),  $0.33\pm0.09$  (at 0.4%),  $0.41\pm0.05$  (at 0.6%),  $0.48\pm0.09$  (at 0.8%) and  $0.53\pm0.09$  (at 1.0%), being nighttime means twice as high as the daytime means for all supersaturation levels (Fig. 9a and Table S2 in Supplementary information). In addition, the PNC was five times higher during daytime than nighttime. Vehicular traffic was identified as the main daytime local pollutant source on all days. In order to determine the effects that NPF events have on ARs, the mean values were split into daytime (with vehicular traffic) and nighttime periods with and without NPF or remote source events (non-event), as seen in Fig. 9a. We observed a tendency for ARs to be lower during daytime with NPF than those without, although we observed no such tendency for nighttime periods. That is in agreement with the findings of previous studies suggesting that larger particles act more efficiently as CCN than do smaller particles (Sihto et al., 2011; Dusek et al., 2010). In a study conducted in Finland, some events featured NPF bursts, followed by particle growth. During those events, the ARs were very low, due to higher PNCs and smaller particle sizes (Sihto et al., 2011). In the present study, the AR increased substantially after each NPF event, although it was still lower than that observed on the non-event days. In addition, we observed increase in the number of CCN during the nighttime periods after NPF events, as showed in Figure S3 on Supplementary Information, attributed to the high rate of growth among the particles formed during NPF, an observation that is supported by previous studies (Sihto et al., 2011; Yue et al., 2011; Peng et al., 2014).

Figures 4c and 9 show the predominance of larger particles during the nighttime, as a result of primary and secondary aerosol growth during the daytime period. Therefore,

the higher AR during nighttime was an expected finding, given the efficiency of larger particles to act as CCN. During the daytime vehicular traffic, the mean AR values were similar to those observed in other urban areas, although not to those observed in coastal areas (Leng et al., 2013; Furutani et al., 2008), as indicated by recent studies of fresh urban pollution conducted in the MASP, Vienna and Beijing (Almeida et al., 2014; Burkart et al., 2012; Gunthe et al., 2011). However, the AR reported for Beijing was twice that found for the MASP in the present study, considering entire campaign for both, although the PNC values were similar. In addition, the AR values observed for the SPMA in the present study are comparable to the fresh ship exhaust emissions reported in a study conducted along the coast of California (Furutani et al., 2008). The nighttime AR values observed for the MASP were similar to those reported in a study conducted in a forest environment (Sihto et al., 2011) and in the coastal environments, although opposite those observed in others urban environments (Table S2 on supplementary information). However, the mean nighttime AR and PNC values were higher for aged pollution in Beijing than for the MASP.



**Figure 9** - (a) Mean activation ratio (AR) for the daytime (vehicular traffic) and nighttime periods of days with and without new particle formation (NPF) events, by level of supersaturation. (b) Mean hourly AR (at a supersaturation of 0.4%) on days with and without NPF events, plotted together with particle size mode, nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) and  $\text{O}_3$  in order to evaluate the effect of vehicular emissions on particle size and AR. The AR values for nighttime and daytime showed clear differences, whereas days with NPF events presented slightly lower values than did days without. Two processes contribute to particle size and AR decrease, namely primary aerosol from vehicular traffic ( $\text{NO}_x$ ) and secondary NPF formed in the afternoon. PND – particle number distribution.

Figure 9b shows the hourly mean AR values for days with and without NPF. The AR values were lowest between 1000 h and 1500 h, whereas they were highest during the nighttime period. The AR began to decrease after 0600 h and subsequently began to increase after 1500 h. In the MASP, the morning rush occurs between 0700 h and 1000 h, whereas the afternoon rush occurs between 1700 h to 2000 h. The decrease begin and the lower values of AR occurred during the morning rush and formation of a secondary aerosol. Vehicular traffic and secondary aerosol formation constitute the main sources of particles in megacities such as the MASP (Andrade et al., 2012 and prior studies). As previously discussed, the formation of secondary aerosols is favoured by photochemical reactions, which depend on solar radiation (UV and visible wavelength light), O<sub>3</sub> and hydroxyl radicals. Figure 4a shows UV radiation and O<sub>3</sub> peak at midday, after which there is secondary aerosol formation and growth as demonstrated by intermediate and high concentrations in nucleation and Aitken modes, respectively, in the afternoon (Fig. 4c).

The variability in NO<sub>x</sub> and CO concentrations measured at the Marginal Tietê is mainly associated with vehicular traffic, because fuel combustion is the predominant source of such pollutants in the MASP. As can be seen in Fig. 9b and Fig. 10c, an increase in NO<sub>x</sub> occurred during the morning rush and was clearly related to the decrease in AR and particle diameter mode (Fig. 9b), as well as to the increase in D<sub>act</sub> (Fig. 10c). The NO<sub>x</sub> decrease after midday was not associated with the decrease in traffic volume but with photochemical reactions and secondary formation of pollutants, as previously discussed. We believe that the NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> variability corroborates our assumption, explaining the decrease in AR values during the daytime period in the presence of high vehicular traffic volume and secondary aerosol formation.

The increase in AR after 1500 h can be correlated with the increase in particle diameter and CCN concentrations. In addition, the production of SOAs by VOC degradation can result in the formation of polar functional groups that contribute to the growth and hydrophilicity of particles. Therefore, aged aerosols emitted and formed during the morning from vehicular traffic and secondary particles mainly showed an increase in AR at the end of the afternoon and during the nighttime period. This observation is in agreement with those of previous studies in which increased CCN activation was associated with aged anthropogenic emissions (Quinn et al., 2008; Furutani et al., 2008; Dusek et al., 2010; Bougiatioti et al., 2011; Zhang et al., 2014). Nevertheless, vehicular emissions from afternoon rush (1700–2000 h) had less effect on

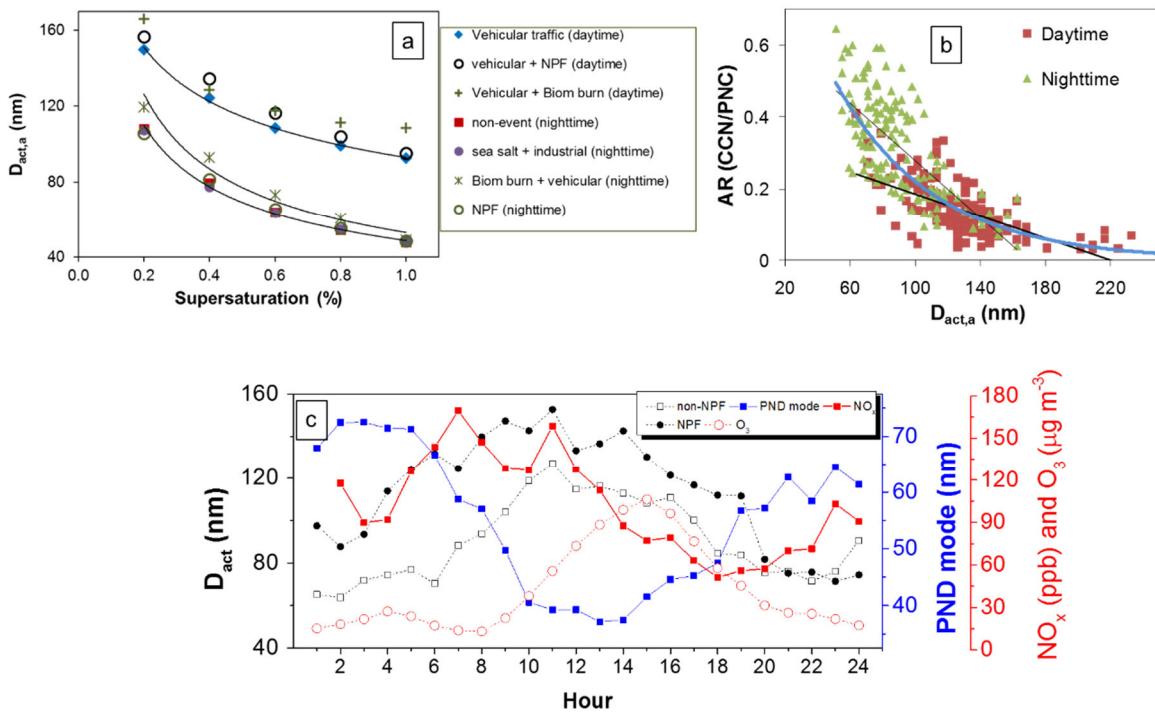
the AR than did those from the morning rush, probably due to the absence of secondary aerosols and mixing with aged aerosols. The hourly particle diameter mode clearly shows the effect of particle size on AR values, lower ARs being accompanied by smaller particle size modes (Fig. 9b). Our observation is in agreement with those of previous studies demonstrating the strong effect of particle size on CCN activity.

The overall mean  $D_{act}$  varied between 54 nm (at SS = 1.0%) and 155 nm (at SS= 0.2%) for the nighttime and daytime periods, respectively. A comparison between the  $D_{act}$  values obtained in this study and those reported in the literature is shown in Table S2. As can be seen in Fig. 10a,  $D_{act}$  presents non-linear decrease as function of increase in supersaturation. The  $D_{act}$  was higher during the daytime period than during the nighttime period, as was expected given the AR data. The mean  $D_{act}$  values for daytime with vehicular traffic + biomass-burning and vehicular traffic + NPF events were similar to those observed for those days with vehicular traffic only. The  $D_{act}$  values for nighttime after NPF or during sea-salt + industrial emissions events were similar to those observed after non-event days, although the  $D_{act}$  values were slightly higher for nighttime during which there were biomass-burning plumes + vehicular traffic, mainly when the SS < 0.6%. At high supersaturation values, particles with different chemical composition and therefore hygroscopicity have only a weak effect on CCN activity (Sihto et al., 2011; Zhang et al., 2014).

Figure 10c shows the time series of the mean  $D_{act}$  values for days with and without NPF events. The  $D_{act}$  values recorded during rush hours were higher on days with NPF than on those without. A number of hours before the occurrence of NPF events in which lower PNCs and larger particles predominated (Fig. 4c and Fig. 10c), lower AR values and higher  $D_{act}$  values were observed (Fig. 9b and Fig. 10c, respectively). This observation could be related to a possible increase in SOA precursor compounds in condensed phases before NPF events. Some of those compounds are monoterpenes and aromatic compounds, which have been reported to present low hygroscopicity (Kroll and Seinfeld, 2008). Except during the above mentioned pre-NPF periods, days with and without NPF events showed similar nighttime means.

The efficiency of aerosol particles to act as CCN can be estimated on the basis of AR and  $D_{act}$  data. The AR is dependent on particle size and chemical composition, whereas  $D_{act}$  is dependent on chemical composition only (Furutani et al., 2008). As can be seen in Fig. 10b, the non-linear correlation between AR and  $D_{act}$  can be related to

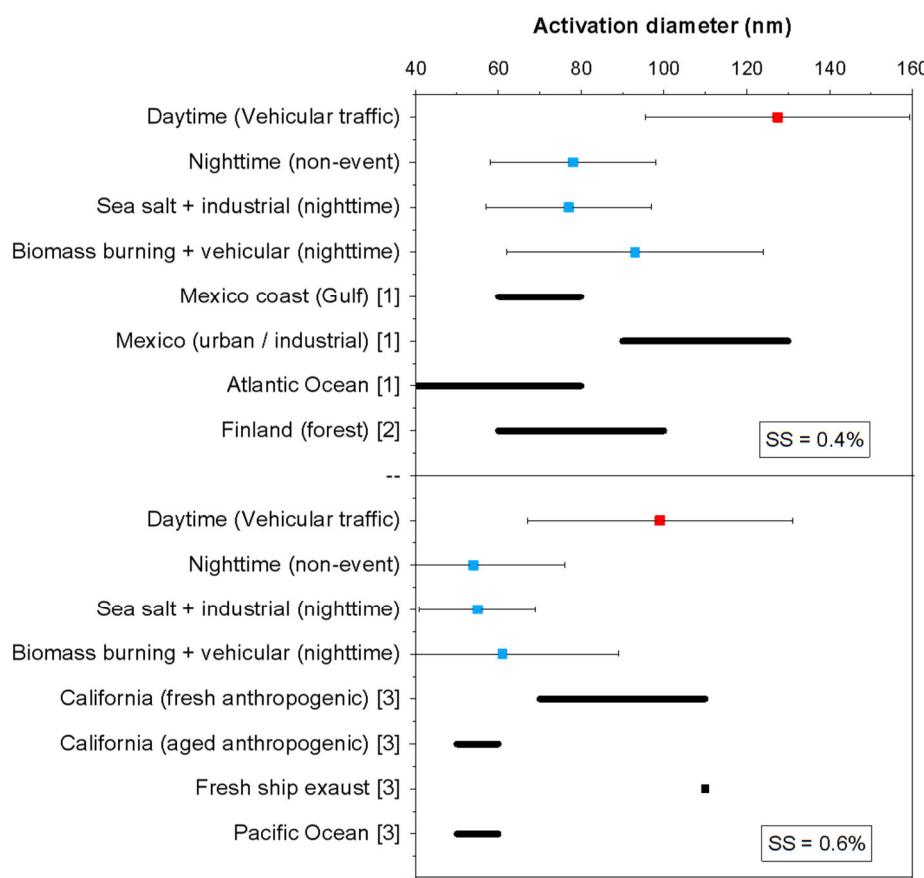
different chemical composition and size distribution of aerosol. During daytime, the  $D_{act}$  was increased and the AR was decreased, whereas the inverse was true for the nighttime. In general, the daytime period is associated with particles that are less hygroscopic and smaller, mainly emitted by vehicular traffic and formed in NPF events. However, the decreased  $D_{act}$  and increased AR were observed in the nighttime period, being associated with larger and more hygroscopic particles. Our observations support the assumption that nighttime samples typically comprise greater concentrations of water soluble species, such as  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , SOA,  $\text{NO}_3^-$ , and of marine air than do daytime samples. Our findings are also in keeping with those of other studies showing that aged aerosols present high hygroscopicity (Gunthe et al., 2011; Bougiatioti et al., 2011).



**Figure 10 -** (a) Mean apparent activation diameter ( $D_{act}$ ) at various supersaturation levels, showing that it was highest at the lower levels of supersaturation. (b) Activation ratio (AR), in relation to the  $D_{act}$ . (c) Time series of  $D_{act}$  on days with and without new particle formation (NPF) events, plotted together with particle size mode,  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_3$ . The  $D_{act}$  values were calculated for supersaturation of 0.4%. Biom burn – biomass-burning; PND – particle number distribution.

We compared the  $D_{act}$  values obtained in this study with those reported in previous studies (Fig. 11 and Table S2 on Supplementary information). Our nighttime (non-event) means were similar to those reported for continental air masses over Shanghai

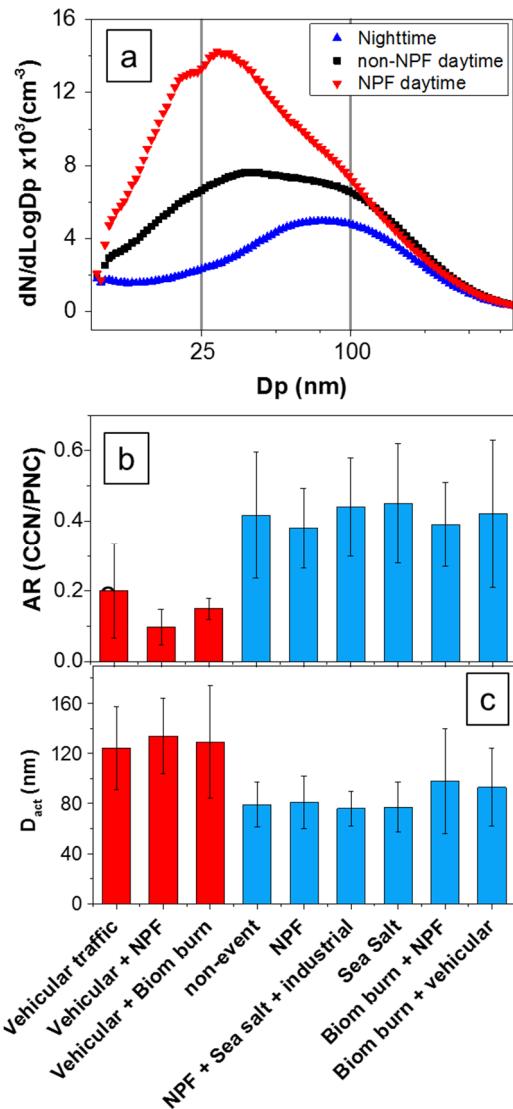
(Leng et al., 2013), for the atmosphere over a boreal forest in Finland (Sihto et al., 2011) and for periods without air masses containing anthropogenic emissions over California (Furutani et al., 2008), as detailed in Table S2 on Supplementary Information. The mean  $D_{act}$  values for non-event nighttime periods and during sea-salt events were comparable to those observed for the Atlantic and Pacific Oceans, as well as for the Gulf of Mexico and for aged anthropogenic emissions in California (Furutani et al., 2008; Quinn et al., 2008). Our daytime with vehicular traffic means were comparable to those reported for urban/industrial and fresh polluted air masses in Mexico and California (Quinn et al., 2008), even the differences being less than statistically significant (Fig. 11).



**Figure 11** - Comparison of apparent activation diameter ( $D_{act}$ ) values obtained in this and previous studies, conducted in urban, coastal and forest environments. Mean values for air masses determined to have been influenced by sea-salt transport and biomass-burning plumes were calculated for nighttime periods. SS supersaturation; [1] Quinn et al.(2008); [2] Sihto et al.(2011); [3] Furutani et al.(2008).

As can be seen in Figure 12b, days with vehicular traffic + NPF showed lower AR values than did those with vehicular traffic + biomass-burning and those with

vehicular traffic only, without daytime events. In addition, AR values were slightly different at nighttime. The nighttime increase in AR after NPF events was related to particle growth (Fig. 12b). In relation to  $D_{act}$ , during nighttime, biomass-burning events promoted slightly higher  $D_{act}$  values than did NPF and sea-salt transport, which is attributable to lower particle hygroscopicity. Although there was a lack of statistical significance, we observed a tendency for biomass-burning to affect the air masses arriving at the MASP by decreasing the activation properties.



**Figure 12** - (a) Mean daytime and nighttime particle size. (b) Mean daytime and nighttime activation ratio(AR), during new particle formation (NPF), vehicular traffic, remote source events and non-event periods. (c) Mean daytime and nighttime apparent activation diameter ( $D_{act}$ ) during NPF, vehicular, remote source events and non-event periods. The AR and  $D_{act}$  were calculated for a supersaturation of 0.4%. Biom burn – biomass-burning; PND – particle number distribution.

#### 4 Summary and conclusions

The activation of CCN is quite important to cloud formation and consequently to the hydrological cycle. The aim of this study was to evaluate the variability in CCN activation parameters under the influence of local sources, remote sources, and NPF, in order to assess the impact of those events on CCN activity in the MASP. The regional atmosphere is highly affected by vehicular traffic emissions, and lower by remote sources such as biomass-burning and sea-salt transport.

During daytime, PNCs were higher and particle sizes were smaller than during the nighttime periods, a finding that was attributed to fresh vehicular emissions and NPF, whereas the lower PNCs and larger particle sizes observed during the nighttime periods were attributed to the ageing and post-growth deposition of particles (Fig. 12a). Five NPF events were identified, four being of the class I type. In addition, NPF events were found to have a significant effect on particle size distribution. Biomass-burning and sea-salt air masses were identified by a combination of lidar analysis, HYSPLIT trajectory and PMF analysis and size-distributed chemical composition.

The AR and  $D_{act}$  CCN activation parameters presented a clear pattern for the daytime (vehicular traffic) and nighttime periods, the daytime period featuring higher  $D_{act}$  and lower AR. The size distribution made a marked contribution to that pattern, according to the assumption that larger particles are more efficient for CCN activation than are smaller particles. That hypothesis is supported by AR and  $D_{act}$  differences between days with and without NPF events. Slight differences for activation parameters could be observed among sea-salt- and biomass-burning-influenced air masses, as well as non-event nighttime periods (Fig. 12c and d). Those slight differences can be explained by complex mixtures between aerosols from local and external sources, the latter travelling longer distances before reaching to the measurement site. Dilution, mixing and ageing of aerosols from remote sources occur during travel from the source emission area to the measurement site. The  $D_{act}$  calculated for sea-salt air masses in this study were comparable to that observed over the Atlantic and Pacific Oceans. In summary, our results showed that vehicular traffic during the daytime had greater negative effects on activation parameters than did remote sources or vehicular traffic at nighttime. However this evidence must be confirmed by long-term measurements in future studies.

This was the first study to evaluate the effects of vehicular traffic, remote sources and NPF events on CCN activation properties in urban area on South America and only the second to assess CCN variability in the MASP. Our results show the influence that vehicular traffic, long-range transport of sea-salt, biomass-burning plumes and NPF events have on CCN properties. Therefore, long-term studies covering different seasons and sampling site environments (e.g. coastal, urban and rural) are needed in order to represent CCN variability more accurately under diverse environmental conditions. To improve understanding of the influence that aerosol composition and provenance have on CCN activity, real-time monitoring of aerosol chemical composition and CCN size distribution is also necessary.

## References

- Almeida, G.P., Brito, J., Morales, C.A., Andrade, M.F., and Artaxo, P.: Measured and modelled Cloud Condensation Nuclei (CCN) concentration in São Paulo, Brazil: the importance of aerosol size-resolved chemical composition on CCN concentration prediction, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 1–36, doi:10.5194/acp-14-7559, 2014.
- An, J., Wang, H., Shen, L., Zhu, B., Zou, J., Gao, J., and Kang, H.: Characteristics of new particle formation events in Nanjing, China: Effect of water-soluble ions, *Atmos. Environ.*, 108, 32–40, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.01.038, 2015.
- Andrade, M.F., De Miranda, R. M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., De Andre, P. A., and Saldiva, P.: Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual. Atmos. Health*, 5, 79–88, doi: 10.1007/s11869-010-0104-5, 2012.
- Andrade, M.F., Orsini, C., and Maenhaut, W.: Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo City, Brazil, *Atmos. Environ.*, 28, 2307–2315, doi:10.1016/1352-2310(94)90484-7, 1994.
- Andreae, M. O.: The aerosol nucleation puzzle, *Science*, 339, 911–912, doi:10.1126/science.1233798, 2013.
- Andreae, M. O., and Rosenfeld, D.: Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Sci. Rev.*, 89, 13–41, doi:[10.1016/j.earscirev.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001), 2008.
- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A.A., Frank, G. P., Longo, K. M., and Silva-Dias, M. A. F.: Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337–1342, doi:[10.1126/science.1191301](https://doi.org/10.1126/science.1191301), 2004.
- Baars, H., Kanitz, T., Engelmann, R., Althausen, D., Heese, B., Komppula, M., Preißler, J., Tesche, M., Ansmann, A., Wandinger, U., Lim, J.-H., Ahn, J. Y., Stachlewska, I. S.,

Amiridis, V., Marinou, E., Seifert, P., Hofer, J., Skupin, A., Schneider, F., Bohlmann, S., Foth, A., Bley, S., Pfüller, A., Giannakaki, E., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Hooda, R. K., Pereira, S., Bortoli, D., Wagner, F., Mattis, I., Janicka, L., Markowicz, K. M., Achtert, P., Artaxo, P., Pauliquevis, T., Souza, R. A. F., Sharma, V. P., van Zyl, P. G., Beukes, J. P., Sun, J. Y., Rohwer, E. G., Deng, R., Mamouri, R. E., and Zamorano, F.: PollyNET: a global network of automated Raman-polarization lidars for continuous aerosol profiling, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 15, 27943–28004, doi: 10.5194/acpd-15-27943-2015, 2015.

Backman, J., Rizzo, L. V., Hakala, J., Nieminen, T., Manninen, H. E., Morais, F., and Kulmala, M.: On the daytime cycle of urban aerosols, black carbon and the occurrence of new particle formation events in springtime São Paulo, Brazil, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11733–11751, doi: 10.5194/acp-12-11733-2012, 2012.

Betha, R., Spracklen, D. V., and Balasubramanian, R.: Observations of new aerosol particle formation in a tropical urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 71, 340–351, doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.01.049, 2013.

Bouéres, L.C.S., and Orsini, C.M.Q.: Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil, *Nucl. Instrum. Methods*, 181:417–424, doi: 10.1016/0029-554x(81)90643-1, 1981.

Bougiatioti, A., Nenes, A., Fountoukis, C., Kalivitis, N., Pandis, S. N., and Mihalopoulos, N.: Size-resolved CCN distributions and activation kinetics of aged continental and marine aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8791–8808, doi: 10.5194/acp-11-8791-2011, 2011.

Bucholtz, A.: Rayleigh-scattering calculations for the terrestrial atmosphere, *Appl. Optics*, 34, 2765-2773, doi:10.1364/AO.34.002765, 1995.

Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., and Hitzenberger. R.: Long-term study of cloud condensation nuclei (CCN) activation of the atmospheric aerosol in Vienna, *Atmos. Environ.*, 45, 5751–5759, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.022, 2011.

Bzdek, B. R., Pennington, M. R., and Johnston, M. V.: Single particle chemical analysis of ambient ultrafine aerosol: A review, *J. Aerosol Sci.*, 52, 109–120, doi:10.1016/j.jaerosci.2012.05.001, 2012.

Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., and Fraile, R.: Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmos. Res.*, 120–121, 1–28, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.09.021, 2013.

Castanho, D. A., and Artaxo, P.: Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmos. Environ.*, 35, 4889–4902, doi:10.1016/s1352-2310(01)00357-0, 2001.

Environmental Protection Agency of São Paulo Estate, Air quality report for the State of São Paulo 2014: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>, (in Portuguese), last access: 10 February 2016.

Environmental Protection Agency of São Paulo Estate, Air quality report for the State of São Paulo 2015: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>, (in Portuguese), last access: 10 June 2016.

Cheung, H. C., Morawska, L., and Ristovski, Z. D.: Observation of new particle formation in subtropical urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3823–3833, doi:10.5194/acp-11-3823-2011, 2011.

Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., and Lehtinen, K. E. J. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiala, Finland, *Boreal Environ. Res.*, 10, 323–336, 2005.

Deng, Z. Z., Zhao, C. S., Ma, N., Ran, L., Zhou, G. Q., Lu, D. R., and Zhou, X. J.: An examination of parameterizations for the CCN number concentration based on in situ measurements of aerosol activation properties in the North China Plain, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 6227–6237, doi:10.5194/acp-13-6227-2013, 2013.

Donahue, N. M., Ortega, I. K., Chuang, W., Riipinen, I., Riccobono, F., Schobesberger, S., Dommen, J., Baltensperger, U., Kulmala, M., Worsnopbe, D.R., and Vehkamaki, H.: How do organic vapors contribute to new-particle formation?, *Faraday Discussions*, 165, 91. doi:10.1039/c3fd00046j, 2013.

Draxler, R. and Rolph, G: HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, NOAA Air Resources Laboratory: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, last access: 20 November 2015.

Draxler, R., and Hess G.: Description of the hysplit 4 modeling system, NOAA Tech. Memo. ERL ARL-224, NOAA Air Resources Laboratory: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, last access: 2 December 2003.

Dusek, U., Frank, G. P., Curtius, J., Drewnick, F., Schneider, J., Kürten, A., and Pöschl, U.: Enhanced organic mass fraction and decreased hygroscopicity of cloud condensation nuclei (CCN) during new particle formation events, *Geophys. Res. Lett.*, 37, doi:10.1029/2009gl040930, 2010.

Fernald, F.G.: Analysis of atmospheric lidar observations: some comments, *Appl. Opt.*, 23, 652-653, doi:10.1364/AO.23.000652, 1984.

Frank, G.P., Dusek, U., and Andreae, M.O.: A method for measuring size-resolved CCN in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 6, 4879–4895, doi:10.5194/acpd-6-4879-2006.

Freud, E., Rosenfeld, D., Andreae, M. O., Costa, A. A., and Artaxo, P.: Robust relations between CCN and the vertical evolution of cloud drop size distribution in deep convective clouds, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1661–1675, doi:10.5194/acp-8-1661-2008.

Furutani, H., Dall, M., Roberts, G. C., and Prather, K. A.: Assessment of the relative importance of atmospheric aging on CCN activity derived from field observations, *Atmos. Environ.*, 42, 3130–3142, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.024, 2008.

Gioia, S.M.C.L., Babinski, M., Weiss, D.J., and Kerr, A.A.F.S.: Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling, *Atmos. Res.*, 98, 478–485, doi:10.1016/j.atmosres.2010.08.016, 2010.

Guerrero-Rascado, J. L., Landulfo, E., Antuña, J. C., Barbosa, H. M. J., Barja, B., Bastidas, A. E., Bedoya, A. E., da Costa, R. F., Estevan, R., Forno, R. N., Gouveia, D. A., Jimenez, C., Larroza, E. G., Lopes, F. J. S., Montilla-Rosero, E., Moreira, G. A., Nakaema, W. M., Nisperuza, D., Alegria, D., Múnera, M., Otero, L., Papandrea, S., Pawelko, E., Quel, E. J., Ristori, P., Rodrigues, P. F., Salvador, J., Sánchez, M. F., and Silva, A.: Towards an instrumental harmonization in the framework of LALINET: dataset of technical specifications in Proc. SPIE 9246, Lidar Technologies, Techniques, and Measurements for Atmospheric Remote Sensing X, 92460O, doi: 10.1117/12.2066873, 2014.

Guerrero-Rascado, J. L., Landulfo, E., Antuña, J. C., Barbosa, H. M. J., Barja, B., Bastidas, A. E., Bedoya, A. E., da Costa, R. F., Estevan, R., Forno, R. N., Gouveia, D. A., Jimenez, C., Larroza, E. G., Lopes, F. J. S., Montilla-Rosero, E., Moreira, G. A., Nakaema, W. M., Nisperuza, D., Alegria, D., Múnera, M., Otero, L., Papandrea, S., Pawelko, E., Quel, E. J., Ristori, P., Rodrigues, P. F., Salvador, J., Sánchez, M. F., and Silva, A.: Latin American Lidar Network (LALINET) for aerosol research: Diagnosis on network instrumentation, *J. Atmos. Sol-Terr. Phy.*, 138–139, 112–120, doi:10.1016/j.jastp.2016.01.001, 2016.

Gunthe, S. S., Rose, D., Su, H., Garland, R. M., Achtert, P., Nowak, A., Wiedensohler, A., Kuwata, M., Takegawa, N., Kondo, Y., Hu, M., Shao, M., Zhu, T., Andreae1, M. O., and Pöschl, U.: Cloud condensation nuclei (CCN) from fresh and aged air pollution in the megacity region of Beijing, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11023–11039, doi:10.5194/acp-11-11023, 2011.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155, 2009.

Heal, M.R., Kumar, P., and Harrison, R.M.: Particles, Air Quality, Policy and Health, *Chem. Soc. Reviews*, 41, 6606–6630, doi:10.1039/c2cs35076a, 2012.

Hetem, I. G., and Andrade, M. F.: Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil, *Atmosphere*, 7, 31-41, doi:10.3390/atmos7030031, 2016.

Holben, B.N., Eck, T. F., Slutsker, I., Tanré, D., Buis, J. P., Setzer, A., Vermote, E., Reagan, J. A., Kaufman, Y. J., Nakajima, T., Lavenu, T. Jankowiak, I., and Smirnov, A.: Aeronet - A Federal Instrument Network and Data Archive for Aerosol Characterization, *Remote Sens. Environ.*, 66, 1-16, doi:10.1016/S0034-4257 (98)00031-5, 1998.

Holmes, N. S.: A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications, *Atmos. Environ.*, 41, 2183–2201, doi: doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.058, 2007.

IBGE, Brazilian Institute of Geography and Statistics: <http://www.ibge.gov.br/english/>, last access: 01 January 2016.

IPCC, Climate change 2013, Scientific basis, Fifth assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change: <http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>, last access: 10 February 2015.

Karavalakis, G., Boutsika V., Stournas S., and Bakeas E.: Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions, *Sci. Total Environ.*, 409, 938–747, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.11.010, 2011.

Klett, J. D.: Lidar calibration and extinction coefficients, *Appl. Optics*, 22, 514, doi:10.1364/ao.22.000514, 1983.

Klett, J. D.: Stable analytical inversion solution for processing lidar returns, *Appl. Optics*, 20, 211, 10.1364/ao.20.000211, 1981.

Kroll, J. H., and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmos. Environ.*, 42, 3593–3624, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.003, 2008.

Kulmala, M., Vehkamaki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.M., Birmili, and W., McMurry, P. H.: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations, *J. Aerosol Sci.*, 35, 143–176, doi: 10.1016/j.jaerosci.2003.10.003, 2004.

Kumar, P., Andrade, M.F., Ynoue, R.Y., Fornaro, A., de Freitas, E.D., Martins, J., Martins, L.D., Albuquerque, T., Zhang and Y., Morawska, L.: New Directions: From biofuels to wood stoves: the modern and ancient air quality challenges in the megacity of São Paulo, *Atmos. Environ.*, 140, 364–369, 10.1016/j.atmosenv.2016.05.059, 2016.

Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R.M., Norford, L. and Britter, R.: Ultrafine particles in cities, *Environ. Int.*, 66, 1–10, doi:10.1016/j.envint.2014.01.013, 2014.

- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., and Britter, R.: A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory control, *Atmos. Environ.*, 44, 5035–5052, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.016, 2010.
- Leng, C., Cheng, T., Chen, J., Zhang, R., Tao, J., Huang, G. and Li, L.: Measurements of surface cloud condensation nuclei and aerosol activity in downtown Shanghai, *Atmos. Environ.*, 69, 354–361, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.12.021, 2013.
- Lim, Y.B., and Ziemann, P.J.: Products and mechanism of secondary organic aerosol formation from reactions of n-alkanes with OH radicals in the presence of NO<sub>x</sub>, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9229–9236, doi:10.1021/es051447g, 2005.
- Long, B., Tan, X.F., Wang, Y.B., Li, J., Ren, D.S., and Zhang, W.J.: Theoretical Studies on Reactions of OH with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·NH<sub>3</sub> Complex and NH<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Presence of Water, *Chemistry Select*, 1, 1421–1430, doi:10.1002/slct.201600194, 2016.
- Ma, N., and Birmili, W.: Estimating the contribution of photochemical particle formation to ultrafine particle number averages in an urban atmosphere, *Sci. Total Environ.*, 512–513, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.01.009, 2015.
- Marenco, F., V. Santacesaria, A. F. Bais, D. Balis, A. di Sarra, A. Papayannis, and C. Zerefos.: Optical properties of tropospheric aerosols determined by lidar and spectrophotometric measurements (Photochemical Activity and Solar Ultraviolet Radiation campaign), *Appl. Optics*, 36, 6875–6886, doi:10.1364/AO.36.006875, 2002.
- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M. C., Feingold, G., and Paulo, C.E.P.S.: The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 2593–2649, doi:10.5194/acp-6-2593-2006, 2006.
- Metzger, A., Verheggen, B., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., Riipinen, I., Kulmalac, M., Sprackland, D. V., Carslawd, K. S., and Baltensperger, U.: Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 107, 6646–51, doi:10.1073/pnas.0911330107, 2010.
- Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K.S., Mills, G.E., Stevenson, D.S., Tarasova, O., Thouret, V., Von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., and Williams, M.L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8889–8973, doi:10.5194/acp-15-8889, 2015.
- Müller, D., Ansmann, A., Mattis, I., Tesche, M., Wandinger, U., Althausen, D., and Pisani, G.: Aerosol-type-dependent lidar ratios observed with raman lidar, *J. Geophys. Res.*, 112, D16202, doi:10.1029/2006jd008292, 2007.
- Nie, W., Ding, A., Wang, T., Kerminen, V.-M., George, C., Xue, L., and Kulmala, M.: Polluted dust promotes new particle formation and growth, *nature*, 4, 6634, doi:10.1038/srep06634, 2014.

- Ortega, A. M., Hayes, P. L., Peng, Z., Palm, B. B., Hu, W., Day, D. A., Li, R., Cubison, M.J., Brune, W. H., Graus, M., Warneke, C., Gilman, J.B., Kuster, W.C., Gouw, J., Gutiérrez-Montes, C., and Jimenez, J. L.: Real-time measurements of secondary organic aerosol formation and aging from ambient air in an oxidation flow reactor in the Los Angeles area, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 21907–21958, doi:10.5194/acpd-15-21907, 2015.
- Oyama, B. S., Andrade, M. F., Herckes, P., Dusek, U., Röckmann, T., and Holzinger, R.: Vehicular emissions of organic particulate matter in Sao Paulo, Brazil, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 15, 33755–33788. doi:10.5194/acpd-15-33755, 2015.
- Papayannis, A., and Chourdakis, G.: The EOLE Project: A multiwavelength laser remote sensing (lidar) system for ozone and aerosol measurements in the troposphere and the lower stratosphere. Part II: Aerosol measurements over Athens, Greece, *International Journal of remote Sensing*, 23, 179–196, doi:10.1080/01431160010025952, 2002.
- Paramonov, M., Aalto, P. P., Asmi, a., Prisle, N., Kerminen, V. M., Kulmala, M., and Petäjä, T.: The analysis of size-segregated cloud condensation nuclei counter (CCNC) data and its implications for cloud droplet activation. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 10285–10301, doi:10.5194/acp-13-10285-2013, 2013.
- Peng, J. F., Hu, M., Wang, Z.B., Huang, X.F., Kumar, P., Wu, Z.J., and He, L.Y.: Submicron aerosols at thirteen diversified sites in China: size distribution, new particle formation and corresponding contribution to cloud condensation nuclei production, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10249–10265, doi:10.5194/acp-14-10249-2014, 2014.
- Pierce, J. R., Leaitch, W. R., Liggio, J., Westervelt, D. M., Wainwright, C. D., Abbatt, J. P. D., Ahlm, L., Al-Basheer, W., Cziczo, D. J., Hayden, K. L., Lee, A. K. Y., Li, S.M., Russell, L. M., Sjostedt, S. J., Strawbridge, K. B., Travis, M., Vlasenko, A., Wentzell, J. J. B., Wiebe, H. A., Wong, J. P. S. and MacDonald, A. M.: Nucleation and condensational growth to CCN sizes during a sustained pristine biogenic SOA event in a forested mountain valley, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3147–3163. doi:10.5194/acp-12-3147, 2012.
- Quinn, P. K., Bates, T. S., Coffman, D. J., and Covert, D. S.: Influence of particle size and chemistry on the cloud nucleating properties of aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 14171–14208, doi: 10.5194/acp-8-1029-2008, 2008.
- Reade, L., Jennings, S. G., and McSweeney, G.: Cloud condensation nuclei measurements at Mace Head, Ireland, over the period 1994–2002, *Atmos. Res.*, 82, 610–621, doi:10.1016/j.atmosres.2006.02.017, 2006.
- Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Pey, J., Moreno, T., Rodríguez, S., Gonzalez, Y., Fernández-Camacho, R., Sánchez de la Campa, A. M., De la Rosa, J., Dall’Osto, M., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Harrison, R. M., and Quincey, P.: New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6207–6227, doi:10.5194/acp-11-6207, 2011.

Remer, L. A., Kaufman, Y. J., Tanré, D., Mattoo, S., Chu, D. A., Martins, J. V., Li, R. R., Ichoku, C., Levy, R. C., Kleidman, R. G., Eck, T. F., Vermote, E., and Holben, B. N.: The MODIS aerosol algorithm, products, and validation, *J. Atmos. Sci.*, 62, 947–973, doi:10.1175/JAS3385.1, 2005.

Reff, A., Eberly, S. I., and Bhawe, P. V.: Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization.: Review of Existing Methods Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57, 146-154, doi:10.1080/10473289.2007.10465319, 2007

Riipinen, I., Pierce, J. R., Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Häkkinen, S., Ehn, M., Junninen, H., Lehtipalo, K., Petäjä, T., Slowik, J., Chang, R., Shantz, N.C., Abbatt, J., Leaitch, W.R., Kerminen, V.M., Worsnop, D.R., Pandis,S. N., Donahue, N. M. and Kulmala, M.: Organic condensation: A vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3865–3878. [doi:10.5194/acp-11-3865](https://doi.org/10.5194/acp-11-3865), 2011.

Roberts, G. C., and Nenes, A.: A Continuous-Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 206–221, doi: 10.1080/027868290913988, 2005.

Rodrigues, P.F., Landulfo, E., Gandu, A. W., and Lopes, F.J.S.: Assessment of aerosol hygroscopic growth using an elastic LIDAR and BRAMS simulation in urban metropolitan areas, *AIP Conf. Proc.*, 1531, 360, doi:10.1063/1.4804781, 2013.

Sanchez-Ccoyllo, O. R., and Andrade, M. F.: The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil, *Environ. Pollut.*, 116, 257–263, doi:10.1016/S0269-7491(01)00129-4, 2002.

Sánchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, R.Y., Martins, L.D., Astolfo, R., Miranda, R.M., Freitas, E.D., Borges, A.S., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., and Andrade, M.F.: Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil, *Environmental Monit. Assess.*, 149, 241–249. doi:10.1007/s10661-008-0198-5, 2008.

Sasano, Y., and Nakane, H.: Significance of the extinction/backscatter ratio and the boundary value term in the solution for the two-component lidar equation, *Appl. Opt.*, 23, 1-13, doi:10.1364/AO.23.0011\_1, 1984.

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley and Sons, New York, 2006.

Shilling, J. E., Zaveri, R. A., Fast, J. D., Kleinman, L., Alexander, M. L., Canagaratna, M. R., Fortner, E., Hubbe, J. M., Jayne, J. T., Sedlacek, A., Setyan, A., Springston, S., Worsnop, D. R., and Zhang, Q.: Enhanced SOA formation from mixed anthropogenic and biogenic emissions during the CARES campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2091–2113, doi:10.5194/acp-13-2091, 2013.

- Sihto, S.L., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Ehn, M., Liao, L., Lehtipalo, K., and Kulmala, M.: Seasonal variation of CCN concentrations and aerosol activation properties in boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 13269–13285, doi:10.5194/acp-11-13269-2011, 2011.
- Silva, M.F., Assunção, J.V., Andrade, M.F., and Pesquero, C.: Characterization of metal and trace element contents of particulate matter (PM10) emitted by vehicles running on Brazilian fuels—hydrated ethanol and gasoline with 22% of anhydrous ethanol, *J. Toxicol. Environ. Health*, A73, 901–909, doi:10.1080/15287391003744849, 2010.
- Sorribas, M., Adame, J. a, Olmo, F. J., Vilaplana, J. M., Gil-Ojeda, M., and Alados-Arboledas, L.: A long-term study of new particle formation in a coastal environment: meteorology, gas phase and solar radiation implications, *Sci. Total Environ.*, 511, 723–37, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.12.011, 2015.
- Taiwo, A. M., Harrison, R. M., and Shi, Z.: A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter, *Atmos. Environ.*, 97, 109–120, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.07.051, 2014.
- Vara-Vela, A., Andrade, M. F., Kumar, P., Ynoue, R. Y., and Muñoz, A. G.: Impact of vehicular emissions on the formation of fine particles in the São Paulo Metropolitan Area: a numerical study with the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 777–797, doi:10.5194/acp-16-777-2016, 2016.
- Wallington, T.J., Anderson, J., Kurtz, E. M., and Tennison P.J.: Biofuels, vehicle emissions, and urban air quality, *Faraday Discuss.*, 189, 121, doi:10.1039/c5fd00205b, 2016.
- Wu, Z., Hu, M., Liu, S., Wehner, B., Bauer, S., Wiedensohler, A., Petäjä, T., DalMaso, M., and Kulmala, M.: New particle formation in Beijing, China: statistical analysis of a 1-year data set, *J. Geophys. Res.*, 112, D09209, doi:10.1029/2006jd007406, 2007.
- Yuan, B., Hu, W. W., Shao, M., Wang, M., Chen, W. T., Lu, S. H., Zeng, M. and Hu, M.: VOC emissions, evolutions and contributions to SOA formation at a receptor site in eastern China, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8815–8832, doi:10.5194/acp-13-8815, 2013.
- Yue, D. L., Hu, M., Zhang, R. Y., Wu, Z. J., Su, H., Wang, Z. B., and Wiedensohler, A.: Potential contribution of new particle formation to cloud condensation nuclei in Beijing, *Atmos. Environ.*, 45, 6070–6077, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.037, 2011.
- Yum, S.S., James, G.H., Keun, Y.S., and Byoung-Cheol, C.: Springtime cloud condensation nuclei concentrations on the west coast of Korea, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L09814, doi:10.1029/2005gl022641, 2005.
- Zhang, F., Li, Y., Li1, Z., Sun, L., Li, R., Zhao, R., Wang, P., Sun, Y., Liu, X., Li, J., Li, P., Ren, G., and Fan, T.: Aerosol hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity during the AC3Exp campaign: implications for cloud condensation nuclei parameterization, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13423–13437, doi:10.5194/acpd-14-14889-2014, 2014.

Zhang, R., Suh, I., Zhao, J., Zhang, D., Fortner, E.C., Tie, X., Molina, L.T., and Molina, M.J.: Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids, *Science*, 304, 1487–1490, doi:10.1126/science.1095139, 2004.

Zhang, R., Wang, L., Khalizov, A.F., Zhao, J., Zheng, J., McGraw, R.L., and Molina, L.T.: Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 106, 17650–17654, doi:10.1073/pnas.0910125106, 2009.

Zhu, Y., Sabaliauskas, K., Liu, X., Meng, H., Gao, H., Jeong, C.H., Evans, G.J., and Yao, X.: Comparative analysis of new particle formation events in less and severely polluted urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 98, 655–664, [doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.043](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.043), 2014.

## Supplementary Information (SI)

**Table S1** - Detailed information related to the Fig. 4.32. In this table are described the instrumental and local conditions, as well as regions and values.

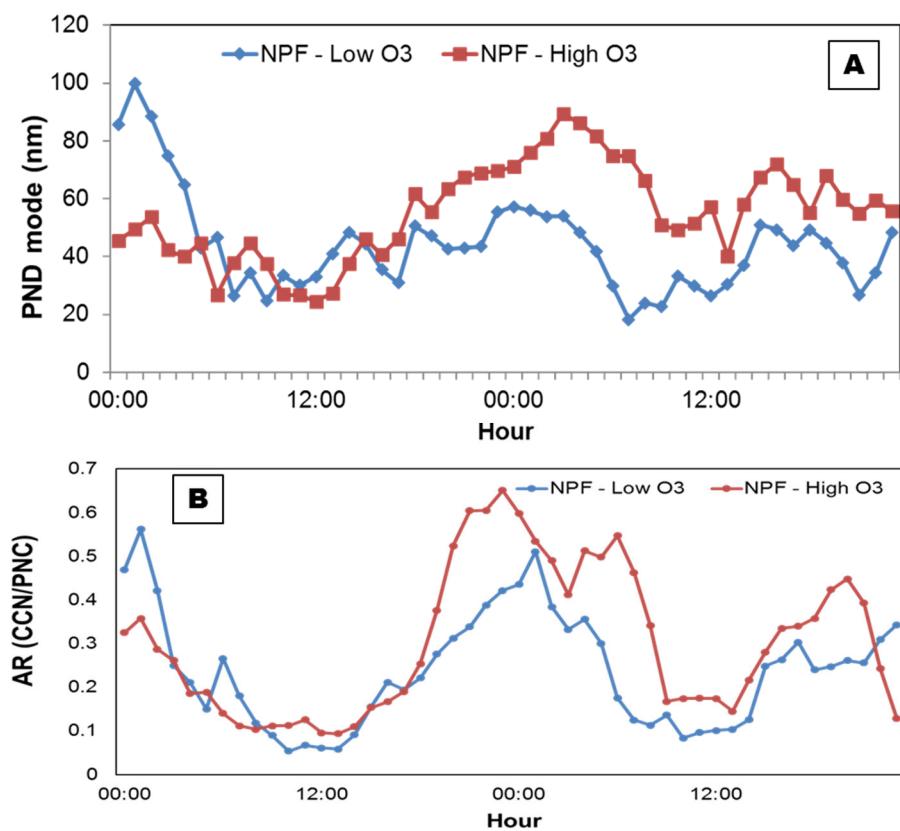
Country	Sites	year / period	id	PCN $\pm$ SD ( $\times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ )	CCN (SS%) ( $\times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ )	Instrument	Vehicle (million)	Inhabitant (million)	Populational density ( $\text{km}^2$ )	Sampling site	Reference
Brazil	São Paulo	2014 Aug (Sep) 14 days	1.1 CCN and PCN mean 1.2 Diurnal mean 1.3 Nocturnal mean	11.0 $\pm$ 3.1 18.4 $\pm$ 7.9 6.9 $\pm$ 3.4	2(0.2), 2(0.4), 3.2(0.6), 3.6(0.8), 4(1.0) 1.7(0.2), 2.5(0.4), 3.2(0.6), 3.8(0.8), 4(1.0) 1.7(0.2), 2.7(0.4), 3.3(0.6), 3.7(0.8), 4(1.0)	DMT CCN-100 (SS 0.2 - 10%) DMPS (10-450 nm)	7	20	2552.0	Rooftop of building (30m above ground) urban area	This study
	São Paulo	2012 (Oct - 15 days)	2 CCN and PCN mean	12.8 $\pm$ 5.4	1.1(0.2), 2.2(0.5), 2.8(0.7), 3.2(0.9), 3.6(1.1)	DMT CCN-100 (SS 0.2 - 10%) DMPS (10-450 nm)	7	20	-	Rooftop of building (40m above ground) urban area	Almeida et al., 2014
	São Paulo	2010 Oct - 2011 Jan (79 days)	3 PCN mean	23.5	-	DMPS (6 - 800 nm)	7	20	-	Rooftop of building near urban area	Backman et al., 2012
China	Shanghai	2010 - 2011 (1 year)	4 CCN and PCN continental air mean	10	4.5(0.2), 5.7(0.4), 7(0.6), 7.8(0.8), 8.2(1.0)	DMT CCN-100 (SS 0.07 - 2%, DMPS (20-800 nm))	22	24	3800	Rooftop of building (30m above ground) residential urban area	Leng et al., 2013
	Shanghai	2010 (Apr/Jun)	5 PCN mean	12.9	-	DMPS (15-600 nm)	22	24	-	Roof six-floor building, urban residential and business areas	Peng et al., 2014
	Beijing	2006 (Aug-Sep)	6.1 CCN and PCN mean 6.2 Fresh city pollution 6.3 Aged regional pollution	16.5 $\pm$ 0 22.5 $\pm$ 7.3 11.9 $\pm$ 2.8	5.7(0.26), 7.7(0.46), 8.7(0.66), 9.5(0.86) 2.8(0.26), 5.0(0.46), 6.8(0.66), 8.3(0.86) 7.3(0.26), 8.8(0.46), 9.2(0.66), 9.9(0.86)	DMT CCN-100 (SS 0.07 - 0.86%), DMPS (3-800 nm)	26	18.6	1300	Rooftop third-floor building in a suburban area	Guenther et al., 2011
Mexico	Mexico City	2006 (Mar)	7 PCN mean	21	-	DMPS (15 - 194 nm)	4	20	6000	Residential and light industrial area	Kalafati-Petitbone et al., 2011
Spain	Madrid	2007-2008	8 PCN mean	99	-	DMPS (15 - 1000 nm)	4	6	5325	Park inside metropolitan region	Gómez-Moreno et al., 2011
UK	London	2009	9 PCN mean	12.1 $\pm$ 5.8	-	DMPS (7 - 1000 nm)	26	13	5223	North Kensington, surrounded by a mainly residential area.	Reche et al., 2011

**Table S2** - Comparison between  $D_{act}$  calculated in this study and those reported in previous studies. These activation diameters were calculated using the same principle.

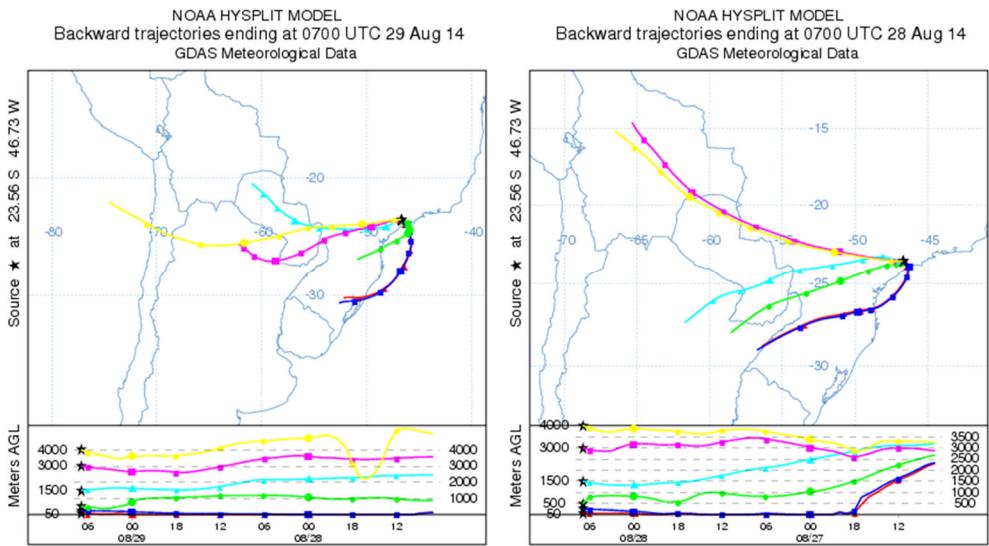
Reference	Site	Environment	0.20%	0.40%	0.60%	0.80%	1.0%
This study	Total mean		136±43	108±36	91±35	81±34	74±34
	Diurnal	Sao Paulo	155±46	127±32	110±29	99±29	92±29
	Nocturnal		115±25	87±28	71±28	61±28	54±28
Leng et al.(2013)	Shanghai	Urban/Coast	-	-	-	41 <sup>a</sup> - 68 <sup>b</sup>	-
Burkart et al.(2011)	Vienna	Urban	-	-	69 - 368 <sup>c</sup>	-	-
Sihto et al.(2011)	Finland	Forest	-	58 - 99	-	-	-
Quinn et al.(2008)	Gulf of Mexico	Coast	-	70 - 90 <sup>d</sup>	-	-	-
		Urban	-	> 90 <sup>e</sup>	-	-	-
	Atlantic Ocean	Over Ocean	-	< 80	-	-	-
Furutani et al.(2008)	California	Urban/Coast	-	-	70 - 110 <sup>d</sup>	-	-
	Pacific Ocean	Over Ocean	-	-	~110 <sup>f</sup>	-	-
			-	-	50 - 60	-	-

a - Marine air  
b - Continental air  
c - min-max at SS = 0.5%

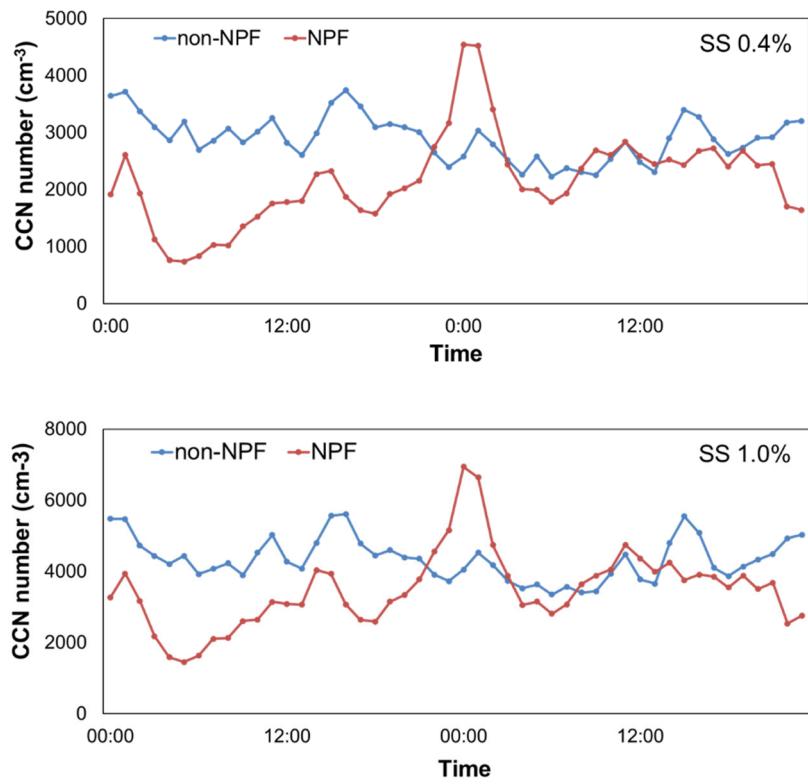
d - Anthropogenic emissions or polluted air masses  
e - Urban and industrial sources  
f - Fresh Ship Exhaust



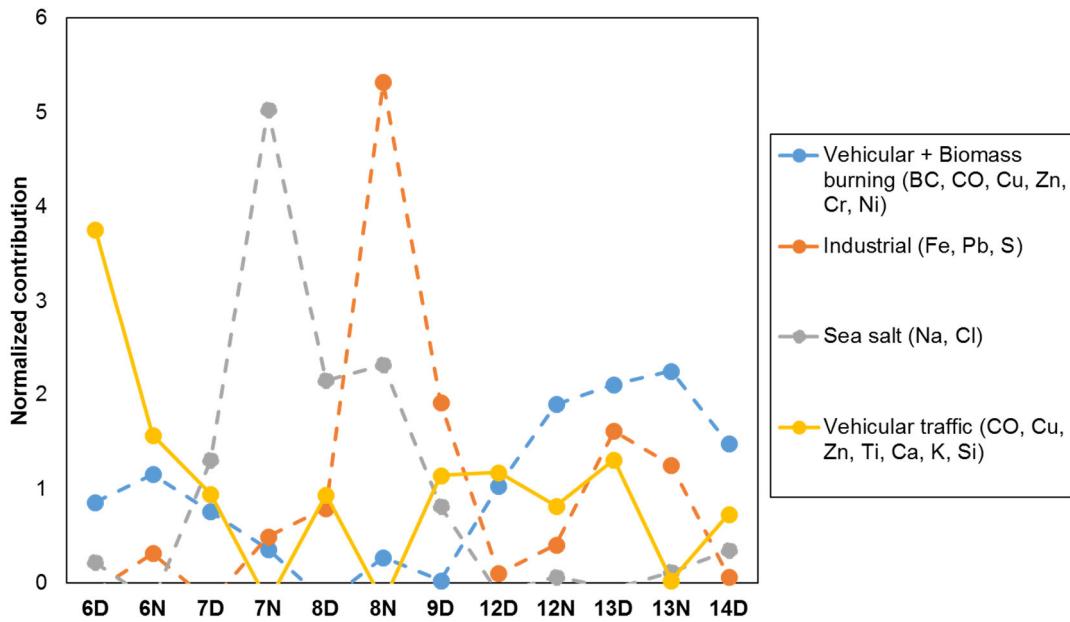
**Figure S1** - A) Hourly mode of particle diameter (PND mode) and (B) AR (SS 0.4%) for NPF events with low and high  $O_3$  concentrations. In order to evaluate particle increase were plotted the day after NPF event. The days after NPF-low  $O_3$  showed low  $O_3$  concentrations also, which can explain the lower diameter and AR for these days compared with days after NPF-high  $O_3$ .



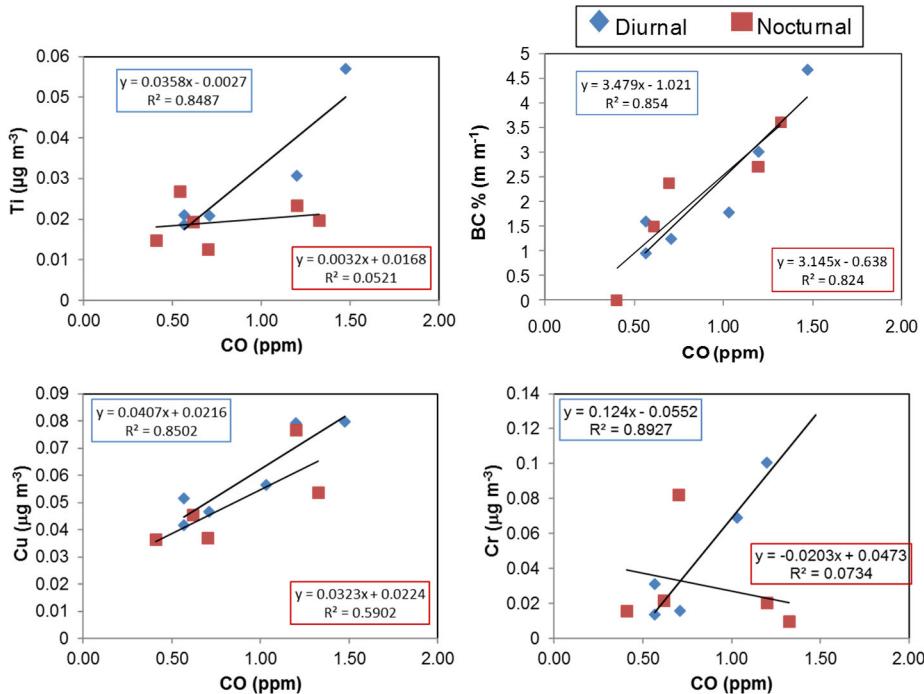
**Figure S2.** Hysplit backward trajectories models for days 7 and 8. For these period was observed Cl and Pb higher concentrations which were associated with air masses from ocean, as discusses in Section 3.3.



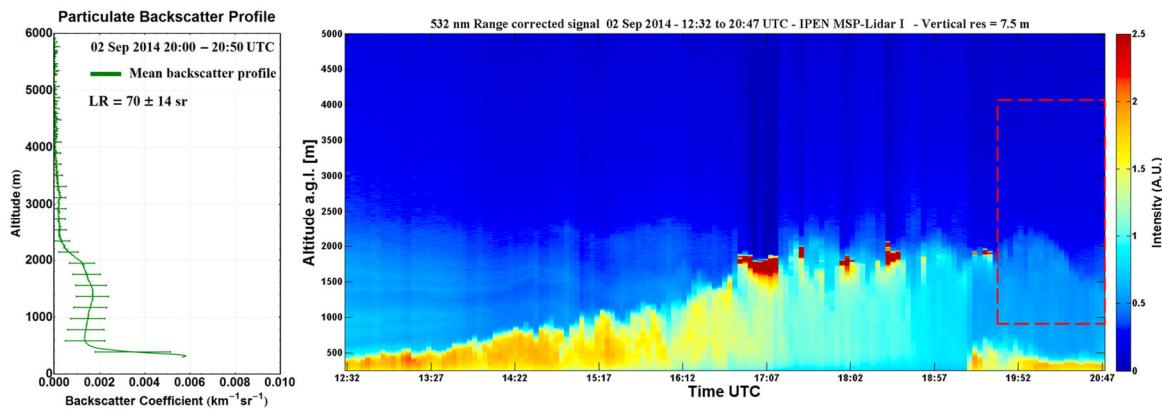
**Figure S3 -** CCN number concentrations during NPF and non-NPF days. CCN averages were calculated for 48h period, being the first day select as NPF or non-NPF, while the second day was not considerate in this classification. During NPF days the CCN number is lower than non-NPF days in agreement with previous discussion about AR showed in Fig. 8. In this figure can be seen clearly the enhancement of CCN number for NPF days in comparison with non-NPF.



**Figure S4** - Source apportionment analysis performed by positive matrix factorization (PMF) model, using elemental, carbon monoxide and BC concentrations. Vehicular traffic showed major contributions in most days during daytime mainly, whereas vehicular + biomass burning had main contributions on days 6, 12 and 13. Sea salt and industrial apportionment was most pronounced during days 7 and 8.



**Figure S5** - Elemental and BC concentrations versus carbon monoxide (CO). The strong correlation between vehicular markers species and CO during daytime confirm the major apportionment of this source to aerosol for all days. The strong correlation between BC, Cu and CO during nighttime can be related vehicular + biomass burning events.



**Figure S6** - The particulate backscatter profile and lidar analyses for day13, when the prevailing wind was from the north or north-east, where most biomass burning events occur. The biomass burning plumes were detected by lidar and Geostationary Operational Environmental Satellite.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o objetivo de determinar a contribuição das principais fontes poluentes para a atmosfera da cidade de São Paulo, uma das maiores e mais poluídas megacidades do mundo, as concentrações e as composições isotópicas de Pb, Zn e Cu foram determinadas em amostras de aerossóis (MP<sub>10-2,5</sub> e MP<sub>2,5</sub>) e em algumas das principais fontes poluentes, durante o inverno de 2013 e verão de 2014. As amostras de fontes foram relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, pneus, aerossol de túnel), construção civil (cimento) e à área industrial de Cubatão, que é a maior próxima à RMSP.

Para atingir este objetivo um novo procedimento químico analítico, que permitisse as análises isotópicas simultâneas desses três elementos, foi desenvolvido no Centro de Pesquisas Geocronológicas (CPGeo). A validação da eficiência da separação química desse procedimento foi certificada a partir de curvas de eluição dos elementos em uma amostra de material de referência e outra de material particulado. Além disso, réplicas de diferentes materiais de referência, material particulado e fontes poluentes, contendo diferentes matrizes, foram utilizadas para avaliar a robustez desse procedimento.

A eficácia dos métodos de correção do fracionamento instrumental no MC-ICP-MS foi testada verificando os efeitos da concentração de dopante e sinal analítico durante as análises dos isótopos de Zn e Cu em soluções padrões e materiais de referência. Dessa forma, observou-se que os métodos de normalização externa foram os mais precisos. A precisão combinada do procedimento analítico para as análises das composições isotópicas de Pb, Zn e Cu foi aferida em 0.035‰ ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ), 0.1‰ ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ ) e 0.13‰ ( $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$ ) a partir de réplicas de materiais de referência. A exatidão do procedimento foi validada pela comparação dos resultados obtidos nesse estudo com aqueles reportados na literatura para diferentes materiais de referência. A partir da validação do procedimento analítico foi possível determinar com precisão e exatidão as composições isotópicas de Pb, Zn e Cu em amostras de material particulado e fontes poluentes

Foram anilhasadas as concentrações e composições isotópicas de Pb em 113 amostras de material particulado coletadas no inverno e 74 amostras no verão. As concentrações de chumbo variaram entre 0,2 e 47,2 ng m<sup>-3</sup> no inverno e entre 0,02 e 19,3 ng m<sup>-3</sup> no verão. As composições isotópicas de Pb apresentaram razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  entre 1,149 e 1,312 no inverno e entre 1,156 e 1,258 no verão. A maior parte das amostras

coletadas nas duas estações apresentaram composições isotópicas de Pb menos radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$ ), enquanto algumas amostras, principalmente da moda fina, tiveram composições isotópicas de Pb mais radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ).

As concentrações e composições isotópicas de Zn foram determinadas em 62 amostras de material particulado coletadas no inverno e em 75 amostras no verão. As concentrações de zinco no inverno e verão apresentaram variações entre 0,8 e 142,7 ng m<sup>-3</sup> e entre 3,6 e 152,5 ng m<sup>-3</sup>, respectivamente. Os valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  variaram de -1,36 a +0,43‰ no inverno e de -1,68 a +0,36‰ no verão. No inverno, 52% das amostras tiveram valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  no intervalo entre -0,60 e 0,00‰, enquanto que no verão 64% apresentaram valores nesse intervalo.

Com relação às assinaturas isotópicas de Pb, Zn e Cu determinadas nas fontes poluentes, pôde-se observou-se que utilizando as razões  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  foi possível diferenciar entre as fontes relacionadas ao tráfego veicular (combustíveis, poeira de rua, pneus, aerossol de túnel), com composições menos radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$ ), em relação ao aerossol da área industrial de Cubatão, mais radiogênico ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.22$ ). Além disso, as composições isotópicas de Pb ( $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) determinadas nessas fontes apresentaram ótima reproduzibilidade com os estudos previamente realizados na cidade de São Paulo, ratificando a grande utilidade e confiabilidade do uso dos isótopos de Pb como marcadores de fontes poluentes no ambiente.

Utilizando as composições isotópicas de Pb e Zn ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) foi possível discriminar as assinaturas isotópicas das amostras de poeira de rua e pneus, enriquecidas em isótopos pesados de Zn ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,0\%$ ), em relação às fontes características da emissão veicular (exaustão de gasolina e aerossol de túneis), com valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  entre -0,1 e -0,6‰. Adicionalmente, as amostras de cimento, aerossol de túnel e poeira de rua apresentaram composições isotópicas de Zn e Cu bem definidas e distintas, sendo discriminadas em um diagrama de  $\delta^{65}\text{Cu}_{\text{NIST}}$  versus  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ . Esses resultados mostram avanços importantes que apontam para o grande potencial da aplicação dos sistemas multi-isotópicos de Pb, Zn e Cu para a identificação e discriminação de fontes poluentes na atmosfera de grandes cidades.

A contribuição das fontes poluentes para o aerossol da cidade de São Paulo foi avaliada de maneira qualitativa pela comparação das composições isotópicas de Pb e Zn, determinadas nessas fontes e no material particulado, em diagramas do tipo  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  e também  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  vs  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . A maior parte das amostras coletadas nas duas estações apresentaram composições isotópicas de Pb menos radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} < 1.20$ ) associadas ao campo do tráfego veicular, enquanto algumas amostras, principalmente da moda fina, tiveram composições isotópicas de Pb mais radiogênicas ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} > 1.20$ ) ficando distribuídas no campo referente à área industrial de Cubatão. Aproximadamente metade das amostras, plotadas no diagrama  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$  versus  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ , ficaram associadas ao campo da emissão veicular ( $-0,1 < \delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,6\text{\textperthousand}$ ), enquanto que menos de 20% do total das amostras, tiveram composições isotópicas de Zn relacionadas à poeira de rua ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,0\text{\textperthousand}$ ). A outra parte das amostras que apresentaram valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,60\text{\textperthousand}$  ficaram divididas entre aquelas com composições isotópicas de Pb menos e mais radiogênicas. As amostras com composições isotópicas de Pb mais radiogênicas foram identificadas como provenientes da área industrial de Cubatão. As amostras com valores de  $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,60\text{\textperthousand}$ , porém com composições isotópicas de Pb menos radiogênicas, foram associadas a uma fonte ainda não caracterizada, que pode estar associada às emissões industriais e queima de biomassa.

As amostras de material particulado com composições isotópicas de Pb semelhantes às do aerossol da área industrial de Cubatão, foram observadas principalmente à noite e nos finais de semana com chegada de frentes frias e massas de ar vindas da direção sul/sudeste, sendo que esses eventos foram mais frequentes no inverno. As amostras associadas à poeira de rua ( $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} > 0,0\text{\textperthousand}$ ) foram predominantes em períodos com ventos intensos, normalmente verificados em dias antecedentes à chegada das frentes frias. As amostras com composições isotópicas semelhantes às assinaturas das emissões veiculares ( $-0,1 < \delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}} < -0,6\text{\textperthousand}$ ) foram relacionadas às massas de ar provenientes da direção norte, indicando a contribuição das duas principais vias de tráfego intenso (Marginais Tietê e Pinheiros) próximas ao ponto de coleta e também do centro da cidade de São Paulo, onde as emissões veiculares são expressivas. As composições isotópicas associadas à fonte não caracterizada foram observadas em períodos com massas de ar provenientes das regiões oeste e leste, onde estão localizados outros municípios da RMSP que abrigam indústrias de fundição de metais, como a área industrial de Mauá.

A quantificação das contribuições das fontes poluentes para as composições isotópicas de Pb e Zn no aerossol atmosférico da cidade de São Paulo, foi realizada por

modelos de mistura ternária. No modelo 1, foram consideradas as assinaturas isotópicas de poeira de rua, emissões veiculares e a área industrial de Cubatão como membros finais. O modelo 2 foi calculado para estimar a contribuição da fonte não caracterizada, porém com assinatura isotópica específica de Pb e Zn, e também das contribuições do tráfego veicular e da área industrial de Cubatão. Os dois modelos indicaram o tráfego veicular como a principal fonte poluente para o aerossol da cidade de São Paulo, que contribuiu em até 66% para as composições isotópicas de Pb e Zn, enquanto a área industrial de Cubatão teve contribuições de até 17%. Além disso, a poeira de rua apresentou participações menores que 20% no modelo 1. Um aspecto interessante se atreve à fonte não caracterizada que apresentou contribuições de 25 a 32% nas estações do inverno e verão, respectivamente, o que indica ser uma fonte relevante para o aerossol da cidade de São Paulo.

De maneira complementar, foi estimado no inverno de 2014 o impacto da poluição atmosférica no processo de formação dos núcleos de condensação de nuvens (CCN) na cidade de São Paulo. Essa estimativa foi realizada pelo cálculo da eficiência de ativação dos aerossóis em CCNs sob influência das fontes locais ou remotas, ou ainda durante eventos de formação de partículas secundárias. A identificação das fontes foi realizada pela análise de PMF, baseada nas concentrações elementares medidas no material particulado. Os resultados mostraram a contribuição diária constante do tráfego veicular como principal fonte local e em alguns dias específicos aportes de fontes remotas relacionados ao aerossol marinho e queima de biomassa. As plumas de queima de biomassa, detectadas pelo sistema lidar (*Light Detection And Ranging*) e associadas às trajetórias de massas de ar provenientes das principais regiões de queimadas no norte do país, foram observadas nos mesmos dias em que as altas concentrações de BC foram medidas no aerossol atmosférico de São Paulo. Adicionalmente, sete eventos de formação de partículas secundárias foram detectados próximos ao ponto de coleta, sendo diferenciados e classificados.

As médias horárias dos parâmetros que indicam a eficiência da ativação do aerossol em CCN (AR e D<sub>act</sub>), mostraram um padrão bem definido durante o dia e a noite. No início da manhã (~6 h) a ativação do CCN diminui, atingindo os menores valores ao meio do dia, sendo que essa ativação volta a aumentar durante a tarde atingindo o ápice no início da noite, permanecendo praticamente constante durante todo o período noturno. Essa variabilidade foi associada à distribuição de tamanho das partículas (PND),

controlada principalmente pelo tráfego veicular matinal, e à formação de aerossol secundário próximo ao meio dia, que contribuem com as modas mais finas ( $< 50$  nm). O aumento da ativação de CCN durante a tarde foi relacionado ao envelhecimento e crescimento das partículas que são significativos para a higroscopicidade e tamanho do aerossol. Considerando que o tráfego veicular é uma fonte local constante, foram calculadas as médias de AR e  $D_{act}$  dos dias com e sem ocorrência de eventos de queima de biomassa ou brisa marinha. Em síntese, verificou-se que as fontes remotas apresentaram menor influência na ativação de CCN em comparação ao tráfego veicular local.

A partir dos avanços alcançados nesse trabalho foi possível vislumbrar pontos relevantes a serem aprofundados em trabalhos futuros. Com relação à identificação e discriminação de fontes, utilizando sistemas isotópicos, a caracterização das assinaturas isotópicas de Pb, Zn e Cu em fontes poluentes se faz fundamental, principalmente naquelas não caracterizadas. Como exemplo, a contribuição da queima de biomassa e madeira como também as contribuições dos parques industriais, localizados em outras cidades da RMSP próximas ou vizinhas da cidade de São Paulo. Além disso, a caracterização das assinaturas isotópicas da exaustão veicular de diferentes veículos com variados tipos de combustíveis precisa ser realizada. O uso conjunto de outros sistemas isotópicos, tais como Fe e Cu, podem auxiliar na discriminação de várias fontes atmosféricas em grandes centros urbanos.

A compreensão mais ampla da ativação do CCN na cidade de São Paulo depende de estudos realizados em larga escala temporal e espacial, com o intuito de verificar a sazonalidade e heterogeneidade desse processo. O monitoramento das composições químicas do aerossol em tempo real é importante para avaliar a higroscopicidade do mesmo. Além disso, as concentrações de CCN resolvidas por distribuição de tamanho das partículas traz informações importantes para o cálculo do diâmetro de ativação do aerossol. Um outro ponto a ser aprofundado está relacionado à mensuração individual da contribuição das principais fontes locais para a ativação do CCN.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aily, C.: Caracterização Isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo. Dissertação de mestrado, IGc-USP, 2001, 76 p.
- Albarède, F., Beard, B.: Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes, in: Johnson, C.M., Beard, B.L., Albarède, F. (Eds.) *Reviews in Mineralogy*; Mineralogical Society of America, Washington DC, 2004, pp.113-152.
- Albarède, F., Telouk, P., Blichert-Toft, J., Boyet, M., Agranier, A., Nelson, B.: Precise and accurate isotopic measurements using multiple-collector ICPMS, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 2725–2744, doi:10.1016/j.gca.2003.11.024, 2004.
- Albuquerque, T.T.A.: Distribuição de tamanho, composição química e identificação das fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003. Dissertação de Mestrado, IAG-USP, 2005, 126 p.
- Almeida, G.P., Brito, J., Morales, C.A., Andrade, M.F., and Artaxo, P.: Measured and modelled Cloud Condensation Nuclei (CCN) concentration in São Paulo, Brazil: the importance of aerosol size-resolved chemical composition on CCN concentration prediction, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7559–7572, doi:10.5194/acp-14-7559, 2014.
- Andrade, M.F., De Miranda, R.M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., De Andre, P. A., and Saldiva, P.: Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual., Atmos. Health*, 5, 79–88, doi: 10.1007/s11869-010-0104-5, 2012.
- Andrade, M.F., Orsini, C., and Maenhaut, W.: Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo City, Brazil, *Atmos. Environ.*, 28, 2307–2315, doi:10.1016/1352-2310(94)90484-7, 1994.
- Andreae, M. O.: The aerosol nucleation puzzle, *Science*, 339, 911–912, doi:10.1126/science.1233798, 2013.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D.: Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols, *Earth-Sci. Rev.*, 89, 13–41, doi:[10.1016/j.earscirev.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.03.001), 2008.
- Andreae, M.O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A.A., Frank, G.P., Longo, K. M., Silva-Dias, M.A. F.: Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337–1342, doi:[10.1126/science.1191001](https://doi.org/10.1126/science.1191001), 2004.
- Araújo, D.F., Boaventura, G.R., Machado, W., Viers, J., Weiss, D., Patchineelam, S.R., Ruiz, I., Rodrigues, A.P.C., Babinski, M., Dantas, E.: Tracing of anthropogenic zinc sources in coastal environments using stable isotope composition, *Chem. Geol.*, 449, 226–235. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.12.004. 2017.
- Babinski, M., Aily, C., Ruiz, I., Sato, K.: Pb isotopic signatures of the atmosphere of the São Paulo city, Brazil, *J. Phys. IV France*, 107, 87-90, 2003.
- Babinski, M., Van Schmus, W.R., Chemale, F.: Pb-Pb dating and Pb isotope geochemistry of Neoproterozoic carbonate rocks from the São Francisco basin, Brazil: Implications for the mobility of Pb isotopes during tectonism and metamorphism, *Chem. Geol.*, 160, 175–199, doi:10.1016/S0009-2541(99)00067-4, 1999.

- Bae, M.S., Schwab, J.J., Hogrefe, O., Frank, B.P., Lala, G.G., Demerjian, K.L.: Characteristics of size distributions at urban and rural locations in New York, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4521–4535, 2010.
- Baumgardner, D.: Evidence for the formation of CCN by photochemical processes in Mexico City, *Atmos. Environ.*, 38, 357–367, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.10.008, 2004.
- Bermin, J., Vance, D., Archer, C., Statham, P. J.: The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater, *Chem. Geol.*, 226, 3-4, 2006
- Bigalke, M., Weyer, S., Kobza, J., Wilcke, W.: Stable Cu and Zn isotope ratios as tracers of sources and transport of Cu and Zn in contaminated soil, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 74, 6801–6813, doi:10.1016/j.gca.2010.08.044. 2010b.
- Bigalke, M., Weyer, S., Wilcke, W.: Stable Copper Isotopes: A Novel Tool to Trace Copper Behavior in Hydromorphic Soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 74, 60 – 73, 2010a.
- Bigalke, M., Weyer, S., Wilcke, W.: Stable Cu isotope fractionation in soils during oxic weathering and podsolization, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 3119–3134, doi:10.1016/j.gca.2011.03.005, 2011.
- Bollhöfer, A., Rosman, K.J.R.: Isotopic source signatures for atmospheric lead: the Northern Hemisphere. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 65, 1727–1740, 2001.
- Borrok D.M., Gieré, R., Ren, M., Landa, E.R.: Zinc isotopic composition of particulate matter generated during the combustion of coal and coal + tire-derived fuels, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 9219–9224, 2010.
- Bouéres, L.C.S., Orsini, C.M.Q.: Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil, *Nucl. Instrum. Methods*, 181, 417–424, doi: 10.1016/0029-554x(81)90643-1, 1981.
- Bougiatioti, A., Nenes, A., Fountoukis, C., Kalivitis, N., Pandis, S. N., Mihalopoulos, N.: Size-resolved CCN distributions and activation kinetics of aged continental and marine aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8791–8808, doi: 10.5194/acp-11-8791-2011, 2011.
- Brito, J., Rizzo, L. V., Herckes, P., Vasconcellos, P. C., Caumo, S. E. S., Fornaro, A., Ynoue, R. Y., Artaxo, P., Andrade, M. F.: Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 12199–12213, doi:10.5194/acp-13-12199-2013, 2013.
- Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Hitzenberger, R.: Long-term study of cloud condensation nuclei (CCN) activation of the atmospheric aerosol in Vienna, *Atmos. Environ.*, 45, 5751–5759, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.022, 2011.
- Calvo, A. I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A. M., Fraile, R.: Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmos. Res.*, 120–121, 1–28, doi: 10.1016/j.atmosres.2012.09.021, 2013.
- Castanho, D. A., Artaxo, P.: Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmos. Environ.*, 35, 4889–4902, doi:10.1016/s1352-2310(01)00357-0, 2001.
- CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental: Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo 2015, disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>> (acessado em: 10 June 2016), 2015.

CETESB, Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental: Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo 2006, disponível em: <<http://ar.cetesb.sp.gov.br/publicacoes-relatorios/>> (acessado em: 10 June 2016), 2006.

Chen, J.B., Louvat, P., Gaillardet, J., Birck, J.L.: Direct separation of Zn from dilute aqueous solutions for isotope composition determination using multi-collector ICP-MS, *Chem. Geol.*, 259, 120–130, doi:10.1016/j.chemgeo.2008.10.040, 2009.

Chen, J., Tan, M., Li, Y., Zhang, Y., Lu, W., Tong, Y., Zhang, G.: A lead isotope record of shanghai atmospheric lead emissions in total suspended particles during the period of phasing out of leaded gasoline, *Atmos. Environ.*, 39, 1245–1253, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.10.041, 2005.

Cheung, H. C., Morawska, L., Ristovski, Z. D.: Observation of new particle formation in subtropical urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3823–3833, doi:10.5194/acp-11-3823-2011, 2011.

Chow, T.J., Johnstone, M.S.: Lead isotopes in gasoline and aerosols of Los Angeles Basin, California, *Science*, 147, 502–503, 1965.

Cloquet, C., Carignan, J., Lehmann, M. F., Vanhaecke, F.: Variation in the isotopic composition of zinc in the natural environment and the use of zinc isotopes in biogeosciences: a review., *Anal. Bioanal. Chem.*, 390, 451–463, doi:10.1007/s00216-007-1635-y, 2008.

Cloquet, C., Carignan, J., Libourel, G.: Isotopic composition of Zn and Pb atmospheric depositions in an urban/Periurban area of northeastern France, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6594–600, 2006.

Dolgopolova, A., Weiss, D.J., Seltmann, R., Kober, B., Mason, T.F.D., Coles, B., Stanley, C. J.: Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Orlovka–Spokoinoe mining site (Russia), *Appl. Geochem.*, 21, 563–579, 2006.

Dominutti, P. A., Nogueira, T., Borbon, A., Andrade, M. de F., Fornaro, A.: One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, *Atmos. Environ.*, 142, 371–382, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.08.008, 2016.

Dusek, U., Frank, G.P., Curtius, J., Drewnick, F., Schneider, J., Kürten, A., Pöschl, U.: Enhanced organic mass fraction and decreased hygroscopicity of cloud condensation nuclei (CCN) during new particle formation events, *Geophys. Res. Lett.*, 37, doi:10.1029/2009gl040930, 2010.

Erel, Y., Veron, A., Halicz, L.: Tracing the transport of anthropogenic lead in the atmosphere and in soils using isotopic ratios, *Geochim.Cosmochim. Acta*, 21, 4495–4505, 1997.

Ettler, V., Mihaljevic, M., Sebek, O., Molek, M., Grygar, T., Zeman, J.: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic, *Environ. Pollut.*, 142:409–417, 2004.

Farmer, J. G., Graham, M. C., Bacon, J. R., Dunn, S. M., Vinogradoff, S. I. Mackenzie, A. B.: Isotopic characterisation of the historical lead deposition record at Glensaugh, an

organic-rich, upland catchment in rural N.E. Scotland., *Sci. Total Environ.*, 346(1–3), 121–37, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.11.020, 2005.

Faure, G., Mensing, T.M. *Isotopes: Principles and Applications*. Wiley, Hoboken, N.J, 2005.

Frank, G.P., Dusek, U., Andreae, M.O.: A method for measuring size-resolved CCN in the atmosphere, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 6, 4879–4895, doi:10.5194/acpd-6-4879-2006, 2006.

Furutani, H., Dall, M., Roberts, G. C., Prather, K.A.: Assessment of the relative importance of atmospheric aging on CCN activity derived from field observations, *Atmos. Environ.*, 42, 3130–3142, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.024, 2008.

Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier Van Der Gon, H., Facchini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M. Gilardoni, S.: Particulate matter, air quality and climate: Lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–8299, doi:10.5194/acp-15-8217-2015, 2015.

Gioia, S.M.C.L., Babinski, M., Weiss, D.J., Spiro, B., Kerr, A.A.F.S., Veríssimo, T.G., Ruiz, I., Prates, J C.M.: An isotopic study of atmospheric lead in a megacity after phasing out of leaded gasoline, *Atmos. Environ.*, 149, 70–83, 2016.

Gioia, S.M.C.L., Babinski, M., Weiss, D.J., and Kerr, A.A.F.S.: Insights into the dynamics and sources of atmospheric lead and particulate matter in São Paulo, Brazil, from high temporal resolution sampling, *Atmos. Res.*, 98, 478–485, doi:10.1016/j.atmosres.2010.08.016, 2010.

Gioia, S.M.C.L., Weiss, D., Coles, B., Arnold, T., Babinski, M.: Accurate and precise zinc isotope ratio measurements in urban aerosols, *Anal. Chem.*, 80, 9776–9780, 2008.

Gioia, S.M.C.L., Pimentel, M.M., Kerr, A.S.: Study of the aerosol composition and isotopic lead sources in Brasília (DF) - Central Brazil. In: International Conference on Heavy Metals in the Environment 13, Rio de Janeiro. Abstracts. 2005.

Gioia, S.M.C.L.: Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia. Tese de Doutorado, IG-UnB, 2004, 145 p.

Graney, J.R. Landis, M.S.: Coupling meteorology, metal concentrations, and Pb isotopes for source attribution in archived precipitation samples, *Sci. Total Environ.*, 448, 141–150, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.031, 2013.

Grousset, F.; Quétel, C.H.; Thomas, B.; Buat-Ménard, P.; Donard, O.; Bucher, A. Transient Pb isotopic signatures in the western European atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1605–8, 1994.

Guéguen, F., Stille, P., LahdGeagea, M., Perrone, T., Chabaux, F.: Atmospheric pollution in an urban environment by tree bark biomonitoring - part II: Sr, Nd and Pb isotopic tracing, *Chemosphere*, 86, 641–647, 2012.

Hetem, I. G.: Quantificação da contribuição veicular para as concentrações atmosféricas de material particulado fino e black carbon em São Paulo. Dissertação de Mestrado, IAG-USP, 2014, 80 p.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T.F., Monod, A., Prévôt, A. S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmiigelski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155, 2009.

Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P.K., Williamson, H.J.: Review of receptor model fundamentals, *Atmos. Environ. - Part A Gen. Top.*, 18, 1507–1515, doi:10.1016/0004-6981(84)90375-5, 1984.

Hetem, I. G., Andrade, M. F.: Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil, *Atmosphere*, 7, 31–41, doi:10.3390/atmos7030031, 2016.

Holmes, N. S.: A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications, *Atmos. Environ.*, 41, 2183–2201, doi: doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.10.058, 2007.

Hopke, P.K.: Receptor Modeling for air quality management, vol. 7, Elsevier, Amsterdam, 1991, 328 p.

Hu, X., Wang, C., Zou, L.: Characteristics of heavy metals and Pb isotopic signatures in sediment cores collected from typical urban shallow lakes in Nanjing, China, *J. Environ. Manage.*, 92, 742–748, doi:10.1016/j.jenvman.2010.10.016, 2011.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br>>, (acessado em: 01 de janeiro de 2016), 2015.

IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate change 2013, Scientific basis, Fifth assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change: available from: <<http://www.ipcc.ch/report/ar5/wg1/>> (last access: 10 February 2015), 2013.

Jenkins, R. X-ray Fluorescence Spectrometry, Wiley, 1988, 192 p.

John, S., Genevievepark, J., Zhang, Z., Boyle, E.: The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc, *Chem. Geol.*, 245, 61–69, 2007.

Juillot, F., Marèchal, C., Morin, G., Jouvin, D., Cacaly, S., Telouk, P., Benedetti, M.F., Ildefonse, P., Sutton, S., Guyot, F., Brown Jr., G.E.: Contrasting isotopic signatures between anthropogenic and geogenic Zn and evidence for post-depositional fractionation processes in smelter-impacted soils from Northern France, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 75, 2295–2308, 2011.

Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R.M., Norford, L., Britter, R.: Ultrafine particles in cities, *Environ. Int.*, 66, 1–10, doi:10.1016/j.envint.2014.01.013, 2014.

Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S., Britter, R.: A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory control, *Atmos. Environ.*, 44, 5035–5052, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.016, 2010.

Lahd Geagea, M., Stille, P., Gauthier-Lafaye, F., Millet, M.: Tracing of industrial aerosol sources in an urban environment using Pb, Sr, and Nd isotopes, Environ. Sci. Tech., 42, 692–698, 2008.

Leng, C., Cheng, T., Chen, J., Zhang, R., Tao, J., Huang, G. Li, L.: Measurements of surface cloud condensation nuclei and aerosol activity in downtown Shanghai, Atmos. Environ., 69, 354–361, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.12.021, 2013.

Long, B., Tan, X.F., Wang, Y.B., Li, J., Ren, D.S., Zhang, W.J.: Theoretical Studies on Reactions of OH with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>···NH<sub>3</sub> Complex and NH<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the Presence of Water, ChemistrySelect, 1, 1421–1430, doi:10.1002/slct.201600194, 2016.

Maher, B.A., Ahmed, I.A.M., Karloukovski, V., MacLaren, D.A., Foulds, P.G., Allsop, D., Mann, D.M.A., Torres-Jardón, R., Calderon-Garciduenas, L.: Magnetite pollution nanoparticles in the human brain., Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 113, 10797–10801, doi:10.1073/pnas.1605941113, 2016.

Maréchal, C., Albarède, F.: Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes, Geochim. Cosmochim. Acta, 66, 1499–1509, 2002.

Maréchal, C.N., Télouk, P., Albarède, F.: Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry, Chem. Geol., 156, 251–273, 1999.

Mattielli, N., Petit, J.C.J., Deboudt, K., Flament, P., Perdrix, E., Taillez, A., Rimetz-Planchon, J., Weis, D.: Zn isotope study of atmospheric emissions and dry depositions within a 5 km radius of a Pb–Zn refinery, Atmos. Environ., 43, 1265–1272, 2009.

McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M.C., Feingold, G., Paulo, C.E.P.S.: The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, Atmos. Chem. Phys., 6, 2593–2649, doi:10.5194/acp-6-2593-2006, 2006.

Migliavacca, D.M., Teixeira, E.C., Gervasoni, F., Conceição, R.V., Raya Rodriguez, M. T.: Metallic elements and isotope of Pb in wet precipitation in urban area, South America, Atmos. Res., 107, 106–114, 2012.

Miranda, R.M., Andrade, M.F., Fornaro, A., Astolfo, R., Andre, P.F., Saldiva, P.: Urban air pollution: a representative survey of PM<sub>2.5</sub> mass concentrations in six Brazilian cities, Air Qual., Atmos. Health, 5, 63–77, 2012.

Miranda, R.M., Andrade, M.F., Worobiec, A., Grieken, R.V.: Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area, Atmos. Environ., 36, 345–352, 2002.

Miranda, R.M., Andrade, M.F.: Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan Area in Brazil, Atmos. Environ., 39, 6188–6193, 2004.

Mirlean, N., Robinson, D., Kawashita, K., Vignol, M.L., Conceição, R., Chemale, F.: Identification of local sources of lead in atmospheric deposits in an urban area in Southern Brazil using stable lead isotope ratios, Atmos. Environ., 39, 6204–6212, 2005.

Monna, F., Clauer, N., Toulkeridis, T. Lancelot, J. R.: Influence of anthropogenic activity on the lead isotope signature of Thau Lake sediments (southern France): origin and temporal evolution, Appl. Geochem., 15, 1291–1305, 2000.

Moynier, F., Pichat, S., Pons, M.L., Fike, D., Balter, V., Albarède, F.: Isotopic fractionation and transport mechanisms of Zn in plants, *Chem. Geol.*, 267, 125–130, 2009.

Mukai, H., Tanaka, A., Fujii, T., Zeng, Y., Hong, Y., Tang, J., Guo, S., Xue, H., Sun, Z., Zhou, J., Xue, D., Zhao, J., Zhai, G., Gu, J., Zhai, P.: Regional characteristics of sulfur and lead isotope ratios in the atmosphere at several Chinese urban sites., *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1064–71, 2001.

Nogueira, T., Dominutti, P.A., De Carvalho, L.R.F., Fornaro, A., Andrade, M.D.F.: Formaldehyde and acetaldehyde measurements in urban atmosphere impacted by the use of ethanol biofuel: Metropolitan Area of São Paulo (MASP), 2012-2013, *Fuel*, 134, 505–513, doi:10.1016/j.fuel.2014.05.091, 2014.

Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, Disponível em: <[www.epa.gov](http://www.epa.gov)> (acessado em: 16 de fevereiro de 2015). 2014.

Ochoa, G.R., Strekopytov, S., Amato, F., Querol, X., Reche, C., Weiss, D.J.: New insights from zinc and copper isotopic compositions of atmospheric particulate matter from two major European cities, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 12560–12567. DOI 10.1021/acs.est.6b00863, 2016.

Ochoa, G.R.; Weiss, D.: Zinc Isotope Variability in Three Coal-Fired Power Plants: A Predictive Model for Determining Isotopic Fractionation during Combustion, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 12560–12567, doi:10.1021/acs.est.6b00863, 2015.

ONU, Organização das Nações Unidas, Revisão das Perspectivas de Urbanização Mundial, disponível em: <<https://esa.un.org/unpd/wup/>>, (Acessado em: 10/02/2017), 2014.

Orsini, C.Q., Tabacniks, M.H., Artaxo, P., Andrade, M.F.: Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil, *Atmos. Environ.*, 20, 2259–2269, 1986.

Oudin, A., Forsberg, B., Adolfsson, A. N., Lind, N., Modig, L., Nordin, M., Nordin, S., Adolfsson, R., Nilsson, L. G.: Traffic-related air pollution and dementia incidence in Northern Sweden: A longitudinal study, *Environ. Health Perspect.*, 124, 306–312, doi:10.1289/ehp.1408322, 2016.

Oyama, B.S., Andrade, M.F., Herckes, P., Dusek, U., Röckmann, T., Holzinger, R.: Vehicular emissions of organic particulate matter in São Paulo, Brazil, *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 15, 33755–33788. doi:10.5194/acpd-15-33755, 2015.

Oyama, B.S.: Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo, Tese de Mestrado. IAG-USP, 2010, 73p.

Platzner, I.T.: Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry, John Wiley and Sons, Chichester UK, 1997.

Paasonen, P., Visschedijk, A., Kupiainen, K., Klimont, Z., Van der Gon, H.D., Kulmala, M.: Aerosol particle number emissions and size distributions: implementation in the GAINS model and initial results. IIASA interim report, Available from: <<http://pure.iiasa.ac.at/10740/>>, (last access: 15 january 2017), 2013.

Pérez-Martínez, P.J., Andrade, M.F., Miranda, R.M.: Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 1–15, doi:10.1002/2014JD022812, 2015.

Petit, J.C.J., de Jong, J., Chou, L., Mattielli, N.: Development of Cu and Zn Isotope MC-ICP-MS Measurements: Application to Suspended Particulate Matter and Sediments from the Scheldt Estuary, *Geostand. Geoanal. Res.*, 32, 149–166, 2008.

Petzold, A., Ogren, J., Fiebig, A., Laj, M.P., Li, S.M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., Zhang, X.Y.: Recommendations for reporting “black carbon” measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8365–8379, 2013.

Quinn, P.K., Bates, T.S., Coffman, D.J., Covert, D.S.: Influence of particle size and chemistry on the cloud nucleating properties of aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 14171–14208, doi: 10.5194/acp-8-1029-2008, 2008.

Raes, F., Dingena, R. Van, Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H. Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmos. Environ.*, 34, 4215–4240, doi:10.1016/S1352-2310(00)00239-9, 2000.

Reff, A., Eberly, S.I., Bhawe, P.V.: Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization.: Review of Existing Methods Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 57, 146–154, doi:10.1080/10473289.2007.10465319, 2007

Renberg, I., Brånnvall, M.L., Bindler, R., Emteryd, O.: Stable lead isotopes and lake sediments--a useful combination for the study of atmospheric lead pollution history, *Sci. Total Environ.* 292, 45–54, 2002.

Riipinen, I., Pierce, J.R., Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Häkkinen, S., Ehn, M., Junninen, H., Lehtipalo, K., Petäjä, T., Slowik, J., Chang, R., Shantz, N.C., Abbatt, J., Leaitch, W.R., Kerminen, V.M., Worsnop, D.R., Pandis, S.N., Donahue, N.M., Kulmala, M.: Organic condensation: A vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 3865–3878. doi:[10.5194/acp-11-3865](https://doi.org/10.5194/acp-11-3865), 2011.

Roberts, G.C., Nenes, A.: A Continuous-Flow Streamwise Thermal-Gradient CCN Chamber for Atmospheric Measurements, *Aerosol Sci. Technol.*, 39, 206–221, doi: 10.1080/027868290913988, 2005.

Sanchez-Ccoyllo, O.R., Andrade, M.F.: The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil, *Environ. Pollut.*, 116, 257–263, doi:10.1016/S0269-7491(01)00129-4, 2002.

Sánchez-Ccoyllo, O.R., Ynoue, RY., Martins, L.D., Astolfo, R., Miranda, R.M., Freitas, E.D., Borges, A.S., Fornaro, A., Freitas, H., Moreira, A., Andrade, M.F.: Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil, *Environmental Monit. Assess.*, 149, 241–249, doi:10.1007/s10661-008-0198-5, 2008.

Sangster, D.F., Outridge, P.M., Davis, W.J.: Stable lead isotope characteristics of lead ore deposits of environmental significance, *Environ. Rev.*, 8, 115–147, doi:10.1139/a00-008, 2000.

Sato, K. & Kawashita, K.: Espectrometria de Massas em Geologia Isotópica. *Geologia USP, Série Científica*, 2, 57-77, 2002.

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N.: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, John Wiley and Sons, New York, 2006.

Sherman, L.S., Blum, J.D., Dvonch, J.T., Gratz, L.E., Landis, M.S.: Science of the Total Environment The use of Pb, Sr , and Hg isotopes in Great Lakes precipitation as a tool for pollution source attribution, *Sci. Total Environ.*, 502, 362–374, 2015.

Sonke, J., Sivry, Y., Viers, J., Freydier, R., Dejonghe, L., Andre, L. Dupre, B.: Historical variations in the isotopic composition of atmospheric zinc deposition from a zinc smelter, *Chem. Geol.*, 252, 145–157, 2008.

Sorribas, M., Adame, J., Olmo, F.J., Vilaplana, J.M., Gil-Ojeda, M., Alados-Arboledas,

Souto-Oliveira, C. E., Andrade, M.D.F., Kumar, P., Lopes, F.J.D.S. Babinski, M., Landulfo, E.: Effect of vehicular traffic, remote sources and new particle formation on the activation properties of cloud condensation nuclei in the megacity of São Paulo, Brazil, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14635-14656; doi:10.5194/acp-16-14635-2016, 2016.

Trippetta, S., Sabia, S., Caggiano, R.: Fine aerosol particles (PM1): natural and anthropogenic contributions and health risk assessment, *Air Qual. Atmos. Heal.*, doi:10.1007/s11869-015-0373-0, 2015.

Vara-Vela, A., Andrade, M.F., Kumar, P., Ynoue, R.Y., Muñoz, A.G.: Impact of vehicular emissions on the formation of fine particles in the São Paulo Metropolitan Area: a numerical study with the WRF-Chem model, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 777–797, doi:10.5194/acp-16-777-2016, 2015.

Voldrichova, P., Chrastny, V., Sipkova, A., Farkas, J., Novak, M., Stepanova, M., Pacherova, P.: Zinc isotope systematics in snow and ice accretions in Central European mountains, *Chem. Geol.*, 388, 130–141, 2014.

Wang, G., Zhang, R., Gomez, M.E., Yang, L., Levy Zamora, M., Hu, M., Lin, Y., Peng, J., Guo, S., Meng, J., Li, J., Cheng, C., Hu, T., Ren, Y., Wang, Y., Gao, J., Cao, J., An, Z., Zhou, W., Li, G., Wang, J., Tian, P., Marrero-Ortiz, W., Secrest, J., Du, Z., Zheng, J., Shang, D., Zeng, L., Shao, M., Wang, W., Huang, Y., Wang, Y., Zhu, Y., Li, Y., Hu, J., Pan, B., Cai, L., Cheng, Y., Ji, Y., Zhang, F., Rosenfeld, D., Liss, P. S., Duce, R. A., Kolb, C. E. and Molina, M. J.: Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 13630–13635, doi:10.1073/pnas.1616540113, 2016.

Wang, J., Cubison, M.J., Aiken, A.C., Jimenez, J.L. Collins, D.R.: The importance of aerosol mixing state and size-resolved composition on CCN concentration and the variation of the importance with atmospheric aging of aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 7267–7283, doi:10.5194/acp-10-7267-2010, 2010.

Wang, W., Liu, X., Zhao, L., Guo, D., Tian, X., Adams, F.: Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio, *Sci. Total Environ.*, 364, 175–187, 2006.

Weiss, D.J., Rausch, N., Mason, T.F.D., Coles, B.J., Wilkinson, J.J., Ukonmaanaho, L., Nieminen, T.M., Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 3498–3517. 2007

Weiss, D., Shotyk, W., Boyle, E.A., Kramers, J.D., Appleby, P.G., Cheburkin, A.: Comparative study of the temporal evolution of atmospheric lead deposition in Scotland and eastern Canada using blanket peat bogs, *Sci. Total Environ.*, 292, 7–18, 2002.

WHO, World Health Organization, Ambient (outdoor) air quality and health, Available from:< [http://www.who.int/phe/health\\_topics/outdoorair/en/](http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/en/)> (last access: 15 february 2016), 2016.

Widory, D., Liu, X., Dong, S.: Isotopes as tracers of sources of lead and strontium in aerosols (TSP & PM<sub>2.5</sub>) in Beijing, *Atmos. Environ.*, 44, 3679–3687, 2010.

Widory, D., Roy, S., Moullec, Y.L., Goupil, G., Cocherie, A., Guerrot, K.: The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes, *Atmos. Environ.*, 38, 953–961, 2004.

Wiederhold, J.G. Metal stable isotope signatures as tracers in environmental geochemistry, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 2606–2624, 2015.

Yin, N.H., Sivry, Y., Benedetti, M.F., Lens, P.N.L., Van Hullebusch, E.D.: Application of Zn isotopes in environmental impact assessment of Zn-Pb metallurgical industries: A mini review, *Appl. Geochemistry*, 64 , 128–135, doi:10.1016/j.apgeochem.2015.09.016, 2015.

Yue, D.L., Hu, M., Zhang, R.Y., Wu, Z.J., Su, H., Wang, Z.B., Wiedensohler, A.: Potential contribution of new particle formation to cloud condensation nuclei in Beijing, *Atmos. Environ.*, 45, 6070–6077, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.037, 2011.

Zhang, F., Li, Y., Li1, Z., Sun, L., Li, R., Zhao, R., Wang, P., Sun, Y., Liu, X., Li, J., Li, P., Ren, G., and Fan, T.: Aerosol hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity during the AC<sup>3</sup>Exp campaign: implications for cloud condensation nuclei parameterization, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13423–13437, doi:10.5194/acpd-14-14889-2014, 2014.

Zhu, X.K., O’Nions, R.K., Guo, Y., Belshaw, N.S., Rickard, D. Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers, *Chem. Geol.*, 163, 139–149, 2000.

Zhu, Y., Sabaliauskas, K., Liu, X., Meng, H., Gao, H., Jeong, C.H., Evans, G.J., Yao, X.: Comparative analysis of new particle formation events in less and severely polluted urban atmosphere, *Atmos. Environ.*, 98, 655–664, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.043, 2014.